



# Broyage ultrafin de carbonates naturels : Paramétrisation, modélisation et conséquences physico-chimiques

Laurent Clerc

## ► To cite this version:

Laurent Clerc. Broyage ultrafin de carbonates naturels : Paramétrisation, modélisation et conséquences physico-chimiques. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1992. Français. NNT : b1992INPG4206 . tel-00844549

**HAL Id: tel-00844549**

**<https://theses.hal.science/tel-00844549>**

Submitted on 15 Jul 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

3  
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE  
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE  
DE GRENOBLE

N° d'ordre : 73 CD

## **THESE**

Présentée par

**Laurent CLERC**

Pour obtenir le titre de

## **DOCTEUR**

De l'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE  
ET DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)

### **BROYAGE ULTRAFIN DE CARBONATES NATURELS : PARAMETRISATION - MODELISATION ET CONSEQUENCES PHYSICO-CHIMIQUES**

Soutenue à Alès le 15 septembre 1992

#### **COMPOSITION DU JURY:**

<b>Monsieur</b>	<b>M. RENAUD</b>	<b>Président</b>
<b>Messieurs</b>	<b>M. MURAT J. YVON</b>	<b>Rapporteur</b> "
<b>Messieurs</b>	<b>M. SOUSTELLE B. GUILHOT A. BENHASSAINE</b>	<b>Examineur</b> " "

Thèse préparée à l'Institut des Matériaux et des Gisements Miniers de l'Ecole des Mines d'Alès.



PPN = 012-824-27X

DK = 776396

622-73 CLE

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE  
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE  
DE GRENOBLE

N° d'ordre : 73 CD

## THESE

Présentée par

**Laurent CLERC**

Pour obtenir le titre de

**DOCTEUR**

De l'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE  
ET DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)



**BROYAGE ULTRAFIN DE CARBONATES NATURELS :  
PARAMETRISATION - MODELISATION  
ET CONSEQUENCES PHYSICO-CHIMIQUES**

Soutenue à Alès le 15 septembre 1992

### COMPOSITION DU JURY:

<b>Monsieur</b>	<b>M. RENAUD</b>	<b>Président</b>
<b>Messieurs</b>	<b>M. MURAT</b> <b>J. YVON</b>	<b>Rapporteur</b> "
<b>Messieurs</b>	<b>M. SOUSTELLE</b> <b>B. GUILHOT</b> <b>A. BENHASSAINE</b>	<b>Examineur</b> " "

Thèse préparée à l'Institut des Matériaux et des Gisements Miniers de l'Ecole des Mines d'Alès.



A Catherine, Vincent,...

A mes Parents



## REMERCIEMENTS

Le présent travail a été réalisé à l'Institut des Matériaux et des Gisements Miniers de l'Ecole des Mines d'Alès.

Qu'il me soit permis d'exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur A.BENHASSAINE, responsable du laboratoire poudres minéralurgie, pour avoir dirigé cette étude. J'ai pu apprécier à sa juste valeur son rôle d'animateur et de formateur tant au niveau de la recherche, qu'au niveau personnel.

J'exprime ma gratitude à Monsieur le Professeur M.RENAUD de l'Ecole Française de Papeterie de Grenoble pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de le juger et de présider le jury de thèse.

Je remercie vivement Monsieur J.YVON du CRVM de l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie et Monsieur M.MURAT de l'INSA de Lyon qui ont bien voulu examiner ce travail en tant que rapporteurs et membres du jury.

Mes remerciements vont également à Messieurs M.SOUSTELLE et B.GUILHOT, Professeurs à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, qui ont accepté aimablement d'examiner ce travail

Ce travail n'aurait pu s'accomplir dans de bonnes conditions sans la contribution de ceux de mes collègues chercheurs et techniciens qui ont su créer une ambiance propice au travail. Qu'ils en soient remerciés et qu'ils trouvent ici le témoignage de ma fidèle amitié.





## **SOMMAIRE**

<b>INTRODUCTION</b>	p.1
<b>CHAPITRE I : LE BROYAGE</b>	p.5
I-1 Eléments théoriques du broyage:	p.5
I-1-1 Bases physiques de la comminution :	p.5
I-1-2 Les lois énergétiques et le rendement du broyage :	p.8
I-1-3 La granularité et la broyabilité :	p.11
I-1-3-1 La granularité :	p.11
I-1-3-2 la broyabilité :	p.12
I-2 Les différentes familles de broyeurs :	p.12
I-3 Les conséquences physicochimiques du broyage :	p.14
I-3-1 Les conséquences physicochimiques du broyage :	p.14
I-3-1-1 Evolution de la surface spécifique :	p.14
I-3-1-2 Variation de la densité :	p.15
I-3-1-3 Modification des pics de diffraction X et d'Infrarouge :	p.16
I-3-1-4 Le comportement thermique des produits broyés :	p.18
I-3-1-5 Modification des propriétés de surface du matériau :	p.19
I-3-2 Les réactions mécanochimiques :	p.20
I-3-2-1 Le mécanisme des réactions mécanochimiques :	p.20
I-3-2-2 Les transformations polymorphiques :	p.20
I-3-2-3 Les autres transformations mécanochimiques :	p.21
I-3-2-4 Les conséquences physicochimiques du broyage :	p.22
I-4 Le broyage par voie humide :	p.22
I-4-1 L'efficacité du broyage par voie humide	p.23
I-4-2 Influence du milieu environnant	p.24
I-4-2-1 Le broyage en présence d'eau :	p.24

I-4-2-2 Le broyage en présence de liquides organiques et d'électrolytes inorganiques :	p.24
I-4-3 Le broyage humide industriel :	p.25
I-4-3-1 Broyage humide et agents dispersants :	p.26
I-4-3-2 Influence de la nature du dispersant :	p.28
I-5 Conclusions :	p.29

## **CHAPITRE II : LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES** p.31

II-1 Les techniques d'obtention des poudres :	p.31
II-2 Les analyses granulométriques :	p.32
II-2-1 Le granulomètre CAPA 300 HORIBA :	p.32
II-2-2 Le granulomètre CILAS 715 :	p.33
II-3 La mesure des surfaces spécifiques :	p.34
II-4 Les mesures rhéologiques :	p.35
II-5 Les mesures électrophorétiques :	p.38
II-6 La caractérisation physico-chimique des matériaux :	p.39
II-6-1 Le pycnomètre à hélium :	p.39
II-6-2 L'analyse par diffraction X :	p.39
II-6-3 L'analyse thermique :	p.40
II-6-4 L'analyse Infra Rouge (I.R.) :	p.41
II-7 Les matériaux étudiés :	p.41

## CHAPITRE III : LE BROYAGE PAR VOIE HUMIDE

p.45

### A - PARAMETRISATION DU BROYEUR MATTER PARTNER RSK LAB10-25

#### ETUDE CINETIQUE DU BROYAGE

p.46

I Description du broyeur MATTER PARTNER RSK LAB 10-25 : p.46

I-1 Caractéristiques techniques : p.46

I-2 Principe de fonctionnement : p.48

II Paramétrisation du broyeur RSK LAB10-25 : p.48

II-1 La démarche expérimentale : p.48

II-1-1 La méthodologie utilisée : p.48

II-1-2 Inventaire des paramètres étudiés : p.49

II-2 Présentation des résultats : p.50

II-2-1 Etude statistique des résultats : p.55

a - La rotation du broyeur (C) : p.55

b - Le nombre de cycles (D) : p.56

c - La charge broyante (E) : p.58

d - La densité de la pulpe (A) : p.59

e - Le débit d'alimentation (B) : p.60

II-3 Discussion p.61

III Modélisation du broyeur RSK LAB 10-25 : p.63

III-1 Modélisation du broyeur par la méthode des bilans de population : p.64

III-1-1 Les grandeurs fondamentales : p.64

III-1-2 Les caractéristiques des fonctions de  
sélection et de broyage : p.66

III-1-3 La cinétique de broyage : p.67

III-1-4 Influence du temps de broyage : p.69

III-2 Modélisation par l'intermédiaire de l'énergie de broyage : p.70

### III-3 Le broyeur à circulation forcée :

un réacteur de fragmentation étagé : p.73

IV Conclusions p.78

## B - BROYAGE ET DISPERSANTS p.79

I Les conditions expérimentales : p.79

I-1 Démarche expérimentale : p.79

I-2 Nature des dispersants : p.79

II Broyage et nature du dispersant : p.82

II-1 Dispersant et réduction granulométrique : p.82

II-2 Influence de la concentration en dispersant : p.82

II-3 Broyage, dispersant et taux de fines : p.86

II-4 Dispersants et cinétique de broyage : p.87

II-5 Dispersants et aspect énergétique : p.88

III Comportement des suspensions et nature du dispersant : p.90

III-1 La caractérisation rhéologique : p.90

III-2 La caractérisation électrophorétique : p.93

IV Conclusions : p.96

## C - BROYAGE ET TAUX DE DOLOMIE p.97

I Taux de dolomie et broyage : p.97

II Taux de dolomie et cinétique de broyage : p.101

II-1 Densité de pulpe et cinétique de broyage : p.101

II-2 Densité de pulpe et énergie de broyage p.103

III Taux de solide et potentiel zeta : p.103

IV Comportement rhéologique et taux de solide : p.104

IV-1 Analyse de l'allure des rhéogrammes :	p.104
IV-2 Evolution de la viscosité en fonction du taux de dispersant :	p.106
V Surface spécifique, dispersant et densité des pulpes :	p.107
VI Conclusions :	p.111

## D - BROYAGE HUMIDE ET PROPRIETES PHYSICOCIMIQUES p.112

I Evolution du comportement thermique :	p.112
I-1 Effet du broyage par voie humide :	p.112
I-2 Comportement thermique des produits broyés en présence d'A11 :	p.114
I-3 Effet du PNMS sur le comportement thermique :	p.114
II Evolution des pics de diffraction X :	p.117
III Spectres I.R. et broyage par voie humide :	p.117
IV Conclusions :	p.120

**CHAPITRE IV : LE BROYAGE A JETS D'AIR** p.121

IV-1 Les technologies à jets d'air :	p.121
IV-2 Le broyeur à jets d'air ALPINE AFG100 - 50ATP :	p.124
IV-2-1 Caractéristiques techniques et principe de fonctionnement :	p.124
IV-2-2 Caractérisation du broyeur :	p.126
IV-2-2-1 Démarche expérimentale :	p.126
IV-2-2-2 Effet de la pression de broyage :	p.127
IV-2-2-3 Effet du sélecteur :	p.128
IV-2-2-4 Le broyage à jets d'air et la production d'ultrafines :	p.128
IV-2-2-5 Evolution de la surface B.E.T. et de la densité au cours du broyage à sec :	p.130
IV-3 Le broyage à jets d'air et ses conséquences sur les propriétés	

physicochimiques des produits étudiés :	p.131
IV-3-1 Comportement thermique des produits broyés :	p.131
IV-3-1-1 Etude du C200 :	p.131
IV-3-1-2 Etude des produits broyés par jets d'air :	p.134
IV-3-2 Evolution des pics de diffraction X :	p.134
IV-3-3 Effet du broyage sur les spectres I.R. :	p.136
IV-4 Effet du broyage à jets d'air sur le comportement en suspension des produits broyés :	p.137
IV-4-1 Caractéristiques du produit étudié :	p.137
IV-4-2 Evolution du potentiel zeta des suspensions obtenues :	p.139
IV-4-3 Comportement rhéologique des suspensions :	p.140
IV-4-3-1 Essais sans dispersant :	p.140
IV-4-3-2 Comportement rhéologique et A11 :	p.142
IV-4-3-3 Comportement rhéologique et PNMS :	p.146
IV-5 Conclusions :	p.149
<b>CONCLUSIONS GENERALES</b>	p.151
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	p.155
<b>LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX</b>	p.163

# INTRODUCTION





## INTRODUCTION

Les poudres, ou plus précisément les solides à l'état divisé représentent une part très importante sinon dominante des solides dans le monde industriel actuel.

Les filières concernées sont extrêmement diversifiées et couvrent la quasi totalité des produits manufacturés. Dans chacun des domaines, une spécificité caractérise l'utilisation des poudres en fonction des phases solides concernées et des fonctions recherchées dans le produit final. Ainsi, on retrouve une ensemble de catégories définies en fonction de la spécificité :

- Le solide constitue un apport de constituants chimiques qui interviennent dans des réactions chimiques : industrie du verre, pharmacie.
- Le solide joue un rôle de constituant inerte mais structurant d'un composite : charges et fillers des polymères, peintures, papier, cosmétiques.
- Le solide présente des propriétés d'autres domaines de température, qui ne peuvent être figés qu'à l'état de grande division : métallurgie des poudres.
- La mise en forme complexe des solides est facilitée par l'utilisation des poudres : produits frittés, céramiques, métallurgie, réfractaires.
- Les domaines où la manutention de la phase solide est très importante : ensachage, stockage, peinture en poudre.

Le broyage est donc une étape essentielle dans le processus de fabrication industrielle. Cependant les processus de fragmentation induisent des modifications qui concernent :

- la texture et la morphologie,
- la chimie de surface,
- la charge électrique superficielle.

Depuis de nombreuses années, les physicochimistes s'intéressent à une conséquence moins connue de la comminution : les perturbations induites dans un solide broyé. Les

défauts créés entraînent en effet une modification non négligeable des propriétés des solides fragmentés.

En raison de son rendement énergétique très faible (de l'ordre de quelques pour cent), de nombreuses études ont été entreprises afin d'augmenter le rendement de la division. Les quelques améliorations obtenues se font au détriment des propriétés intrinsèques de la matière. Depuis quelques années, l'activation mécano-chimique est souvent décrite. Elle se produit sous l'action de contraintes mécaniques intenses et éventuellement de l'environnement, au moment du broyage d'un solide. Plusieurs phénomènes peuvent se manifester :

- variation de la réactivité superficielle,
- variation de l'énergie superficielle,
- variation de la vitesse de dissolution suite à l'augmentation considérable du nombre de défauts d'un réseau cristallin,
- amorphisation,
- transformations polymorphiques,
- transformations mécano-chimiques à l'état solide,
- interactions avec le milieu environnant.

Dans ces modifications, le milieu de broyage joue un rôle essentiel mais souvent mal compris. Selon que l'on opère à sec, en milieu aqueux ou organique, on influe différemment la structure, la morphologie et les caractéristiques de surface des poudres. Il est donc indispensable de mieux connaître les phénomènes provoqués par le broyage à la surface et au cœur des solides.

Nous avons tenté d'examiner l'ensemble de ces questions dans le domaine ultradivisé grâce à l'utilisation de nouvelles technologies de broyage, appliquées à un carbonate naturel :

- Le broyage par voie humide dans un broyeur annulaire à circulation forcée.
- Le broyage à sec par les technologies à jets d'air.

Dans le premier chapitre, nous présenterons une synthèse bibliographique, regroupant les travaux concernant la physicochimie du broyage et le broyage humide industriel.

La seconde partie regroupera l'ensemble des techniques expérimentales.

Le troisième chapitre permettra d'aborder le broyage par voie humide et d'étudier le comportement du broyeur RSK LAB 10-25 MATTER PARTNER.

Le dernier chapitre sera consacré au broyage à jets d'air (ALPINE AFG100) et à ses effets sur les propriétés des solides micronisés (comportement thermique, rhéologique...).



# LE BROUAGE



## LE BROYAGE

La comminution constitue une des principales opérations unitaires de traitement des solides. Elle a donné lieu à de nombreuses publications (1-23). Les recherches les plus récentes portent d'une part sur **les modifications engendrées par le broyage au niveau des propriétés physicochimiques du solide**, d'autre part sur **les réactions physicochimiques et les transformations qui se produisent au cours du traitement** (24-48). Un troisième domaine (49-73), plus proche des préoccupations industrielles, s'est intéressé au broyage par voie humide et ses conséquences sur **les propriétés rhéologiques des suspensions** ainsi qu'au **comportement des adjuvants de broyage**. Enfin, un dernier secteur s'attache à résoudre les problèmes de modélisation, en faisant appel aux notions de sélection et de fragmentation.

Nous allons tout d'abord rappeler les bases théoriques du broyage et faire un inventaire des divers modes de broyage. Ensuite, nous présenterons une synthèse des travaux réalisés sur les conséquences physicochimiques du broyage et nous terminerons par l'analyse des problèmes liés au broyage par voie humide (**rhéologie et dispersant**) et par voie sèche.

### I-1 ELEMENTS THEORIQUES DU BROYAGE:

#### I-1-1 Bases physiques de la comminution :

Elles font appel à de nombreux domaines :

- la physique et la mécanique de la rupture,
- le comportement des matériaux, soumis à une déformation
- la déformation et la contrainte dans une sphère sous l'effet d'une compression ou d'une percussion,
- les propriétés des matériaux et leurs influences sur la fragmentation.



La rupture est la séparation d'un matériau en deux ou plusieurs parties, sous l'action d'une contrainte. Griffith (1), Irwin (2) se sont intéressés à la rupture des solides. Ils ont montré que la contrainte macroscopique de rupture des solides est plus faible que celle calculée à partir de l'énergie de liaison des atomes. Ce phénomène s'explique par la propagation de fissures préexistantes. Au sein d'un grain, il existe des discontinuités : dislocations, arêtes cristallines, défauts et impuretés, qui ajoutées au champ de contrainte définissent le comportement de ces grains et déterminent leur mode de rupture.

Quantitativement, la mise sous contrainte conduit à emmagasiner de l'énergie élastique (amorçage). Lors de la propagation de la fissure, une fraction de l'énergie est libérée (relaxation), si elle excède l'énergie superficielle requise pour créer cette nouvelle surface, la fissure se propage de façon instable (spontanée ou brutale) jusqu'à la rupture du matériau.

La propagation de la fissure est accompagnée de deux phénomènes énergétiques :

- relaxation des contraintes autour de la fissure,
- création de nouvelles surfaces.

La relaxation des contraintes est un processus exoénergétique, il s'accompagne d'une libération brutale de l'énergie élastique de relaxation  $U_e$  qui se transforme instantanément en une autre forme d'énergie.

$$U_e = - \sigma^2 \pi L^2 e / 2 E$$

avec  $\sigma$  = contrainte appliquée au solide

$E$  : module d'élasticité

$L$  : longueur de la fissure

$e$  : épaisseur de la fissure

La création de nouvelles surfaces est un phénomène endoénergétique, l'énergie consommée est directement proportionnelle à l'augmentation de surface (hypothèse de Griffith). L'énergie consommée est appelée énergie de surface  $U_s$ .

$$U_s = 2 \gamma L e = 2 \gamma s$$

avec  $\gamma$  : énergie superficielle de rupture

$s$  : surface de rupture

Pour permettre la propagation d'une fissure, entraînant la rupture lors d'une sollicitation unique, la contrainte appliquée devra dépasser une valeur critique, définie :

$$\text{Equation de Griffith : } \sigma_c = (2 \gamma E / \pi L)^{0,5} \quad (1)$$

$\sigma > \sigma_c \Rightarrow$  propagation instable de la fissure  $\Rightarrow$  rupture du matériau

Il est possible de généraliser l'équation de Griffith, en considérant que la diminution d'énergie mécanique par relaxation de contrainte doit atteindre une certaine valeur critique pour que la rupture intervienne :

$$\sigma_c = (G_c E / \pi L)^{0,5} \quad (2)$$

avec  $G_c$  : Energie spécifique de rupture.

Dans le cas de matériau fragile les deux expressions (1) et (2) sont égales, la propagation de fissure ne sera physiquement réalisable que si :

$$G = 2 \gamma$$

$G$  représente l'énergie spécifique de rupture ou taux de restitution d'énergie, si la fissure n'est pas consommatrice d'énergie.

L'expression (2) peut se mettre sous la forme suivante :

$$\sigma_c (\pi L)^{0,5} = (G_c E)^{0,5}$$

Le premier membre définit l'état de contrainte, le membre de droite est caractéristique du matériau. On peut définir ainsi le facteur d'intensité de contrainte  $K$  en fond de fissure, défini par la géométrie et les conditions aux limites :

$$K = \sigma_c (\pi L)^{0,5}$$

L'étude de la rupture montre que le comportement du matériau dépend de deux grandes caractéristiques : la contrainte appliquée et la dimension des fissures. La rupture se produit lorsque  $K$  atteindra une valeur critique  $K_c$ , caractéristique de chaque matériau. Cette dernière est déterminée expérimentalement dans des conditions où la géométrie de la fissure est connue.

$$K_c = (G_c E)^{0,5} \quad K > K_c \Rightarrow \text{Rupture du matériau}$$

Cette définition de la propagation des fissures est limitative, car elle ne fait intervenir que les contraintes développées selon l'axe parallèle à la contrainte appliquée. Lors de la fragmentation, l'application des forces entraîne la création d'un champ de contraintes tridimensionnel, qui se traduit par l'apparition de courbes d'isoconcentration selon les plans considérés. Ce champ formé est fonction du nombre et de la direction des forces, de la vitesse de déformation, du comportement en déformation du grain et de la forme du grain.

Toutes ces théories ont été réactualisées depuis en tenant compte surtout des déformations plastiques (Irwin (2), Orowan (3)) et de l'historique des matériaux (Rumpf (4)).

La propagation des fissures peut être modifiée par l'ajout d'additifs et de nombreux auteurs se sont attachés à expliquer ce phénomène. Les deux théories les plus connues sont celles de Rebhinder (5) qui repose sur l'adsorption d'additifs sur les surfaces des fissures et celle de Westwood (6) qui explique l'effet des additifs sur le mouvement des dislocations (abaissement de l'énergie de surface des parois de la fissure ou modification de l'environnement électrique).

### I-1-2 Les lois énergétiques et le rendement du broyage :

Quantifier les échanges énergétiques mis en jeu au cours du broyage a été une préoccupation constante des utilisateurs. Des broyages divers ont été réalisés sur des grains isolés, afin de quantifier le rendement de broyage. Les rendements mesurés sont très faibles en raison d'une dissipation importante de l'énergie fournie au système, comme l'on peut l'observer sur la figure I-1, due à Meric(7). Les pertes énergétiques peuvent être classées en deux catégories : les pertes dues au mode de broyage et les pertes dues aux propriétés intrinsèques du matériau.

De nombreux auteurs se sont attachés à établir des relations entre l'énergie et la taille des grains. Cette relation peut s'écrire sous la forme  $E=f(x^n)$ , où  $x$  est le module de dimension du produit broyé.

L'expression mathématique générale est du type :

$$dE = -C (dx/x^n) \quad \text{avec } dE : \text{modification d'énergie}$$

$dx$  : modification de taille  
 $x$  : taille de grain désirée  
 $C, n$  : constantes

L'exposant  $n$  varie avec les théories, le mode de broyage et la granularité.

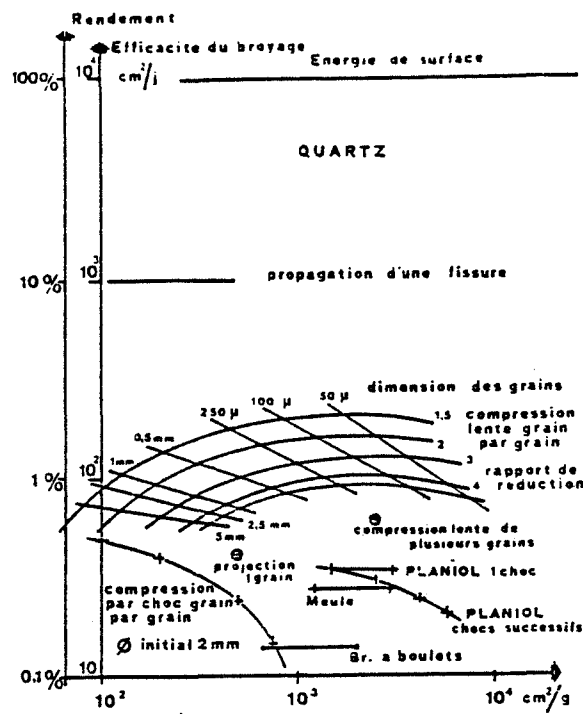


Figure n° I-1 : Evaluation des pertes énergétiques dues au broyage (7).

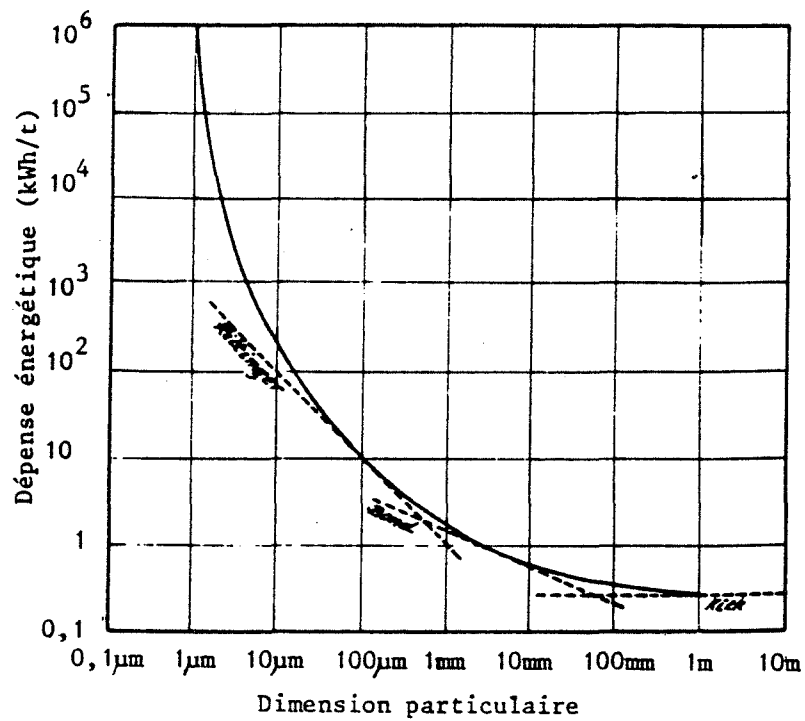


Figure n° I-2 : Courbe de Hukki reliant l'énergie à la distribution granulométrique (12).

Plusieurs expressions ont été proposées et sont regroupées dans le tableau I-1.

Si les deux premières lois sont définies à partir de ruptures simples sur des grains de formes particulières, l'expression établie par Swensson et Murkes (11) donne de bons résultats, mais est délicate d'utilisation. Elle a été développée à la suite des travaux de Hukki (12), qui a établi que l'énergie devrait être proportionnelle à une certaine puissance de la dimension. Cette puissance n'est pas nécessairement constante, comme le montre la figure n° I-2.

RITTINGER (1867)	$ER=K'(1/x_2-1/x_1)$	(08)
KICK (1885)	$EK=K''\text{Log}(x_2/x_1)$	(09)
BOND (1952)	$EB=WI((10/\sqrt{x_2})-(10/\sqrt{x_1}))$ WI : Work Index (fonction du minéral)	(10)
SWENSSON - MURKES (1957)	$E=E_0((100/x_2)^n-(100/x_1)^n)$ n : fonction du minéral $x=(x_{10}x_{30}x_{50}x_{70}x_{90})^{1/5}$	(11)

Tableau I-1 : Expression mathématiques des diverses lois énergétiques.

En 1973 Rumpf (13) a également étudié la validité de ces lois. Il a conclu que celles-ci étaient fonction du mode de broyage. Plus récemment, Masson (14) a réalisé une étude comparative. Il a montré que la loi de Charles (15), qui reprend l'expression générale de la relation, fournissait dans tous les cas une bonne approximation énergétique à la condition d'établir une loi pour chaque matériau et broyage.

Du point de vue industriel, la loi de Bond, qui tient compte des pertes de chaleur et de l'énergie cinétique de projection des fragments, a connu un vif succès. Ainsi Rowland (16) a montré que les indices énergétiques obtenus en laboratoire étaient conformes à ceux déterminés sur des broyeurs industriels.

Comme le montre la courbe établie par Hukki, aucune loi jusqu'à présent n'a pu être établie dans le domaine micronique, car la fragmentation, à ce niveau de dimension, était peu connue.

### I-1-3 La granularité et la broyabilité :

#### I-1-3-1 La granularité :

La granularité est une notion qui englobe la forme et la dimension des particules. La forme des particules est un paramètre important qui conditionne souvent l'utilisation finale des produits obtenus. La morphologie des particules peut être définie par une série de termes, définis par le Glossary of terms relating to powders (British Standard 2955, 1958) : forme aciculaire, angulaire, cristalline ...

A ces définitions descriptives sont rattachées des définitions mathématiques : les indices d'élongation, les facteurs de forme, les facteurs d'épaisseur, les nombres d'angularité, qui font appel à l'analyse d'images.

Une autre caractéristique des particules est la taille. L'établissement de relations entre les distributions des produits de départ et des produits finaux, se traduit par une série d'équations dont la plus courante est celle de Rosin Rammler Bennet (17) :

$$C_d = 1 - \exp(-d/d_0)^n$$

où  $C_d$  est le pourcentage de particules de dimension  $d$

Gaudin et Schuhmann (18), ainsi que Harris (19) utilisent l'hypothèse que l'énergie de broyage est uniformément répartie pour l'augmentation de la superficie des grains et proposent :

$$C_d = (d/d_0)^n$$

Des études plus récentes ont établi qu'une représentation plus générale de la distribution granulométrique s'exprimait par une équation à trois paramètres :

$$C_d = 1 - (1 - (d/d_0)^{n_1})^{n_2} \quad \text{Harris (19)}$$

$$C_d = (1 - (d/d_0)^{n_1})^{n_2} \quad \text{Bergstrom (20)}$$

Des fonctions encore plus complexes peuvent être utilisées, elles tiennent compte des défauts d'arêtes, de surface et de volume, mais sont très délicates d'utilisation (Gilvarny, 21) (Klimpel et Austin, 22).

Le nombre important de travaux s'explique par le fait de leur application dans des domaines bien précis. Même si certaines lois présentent de bonnes corrélations, chaque cas de broyage doit faire l'objet d'une étude particulière.

### I-1-3-2 La broyabilité :

La broyabilité d'un matériau peut être définie comme la réaction de ce matériau à l'opération de broyage, conditionnée par les caractéristiques de l'installation de broyage. L'analyse de cette propriété peut s'effectuer de façon qualitative ou de façon quantitative :

l'aspect qualitatif de l'aptitude au broyage se traduit par un classement des produits selon leur dureté, la dimension des grains, l'abrasivité, l'adhésivité.

l'aspect quantitatif permet d'affecter au produit un indice obtenu après expérimentation, et de le classer par rapport à d'autres échantillons. On rencontre deux types d'indice :

- l'indice de Bond (23) (Work Index, KWh/sht) : il correspond au travail nécessaire pour réduire des particules de dimension moyenne, théoriquement infinie, jusqu'à l'obtention de 80% de passants à une ouverture de 100 microns. Comme il a été évoqué précédemment, cet indice a connu un vif succès dans l'industrie. A titre d'exemple quelques valeurs sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

GYPSE	DOLOMIE	CALCAIRE	CHARBON	GRAPHITE
4,73	11,27	12,54	13,00	43,56

- l'indice ASTM d'Hardgrove (24) : cet indice résulte de la mesure de quantité de produit inférieur à 75 microns d'un matériau de granulométrie définie, soumis au broyage dans un appareil standard de laboratoire suivant une procédure bien établie. La friabilité Hardgrove est définie par comparaison à un échantillon témoin traité dans les mêmes conditions, auquel on attribue la valeur de 100. Cet indice est d'autant plus faible que le matériau est dur. Cette méthode a donné de bons résultats dans le cas du charbon, du coke et du quartz, mais elle doit être utilisée avec précaution pour d'autres matériaux.

## **I-2 LES DIFFERENTES FAMILLES DE BROyeurs :**

Quel que soit le type de broyage, sec ou humide, les mécanismes mis en jeu lors de la fragmentation sont identiques, la seule différenciation est liée à l'utilisation finale du produit

Le premier classement proposé est lié au mode de fonctionnement. Selon Meric (25) ce classement peut se faire de la façon suivante :

- les broyeurs travaillant par écrasement lent: broyeurs à meules,
- les broyeurs agissant par percussion, par compression ou par chocs : broyeurs à boulets,
- les broyeurs agissant par projection.

En réalité la variété des broyeurs existants est infinie. La plupart ont un mode de fonctionnement complexe qui fait intervenir plusieurs mécanismes. C'est pour cette raison que les classifications récentes sont basées sur un groupement par famille de broyeurs :

- les broyeurs à chute : broyeurs à boulets, à barres, semi autogènes et autogènes,
- les broyeurs à écrasement vertical : broyeurs à meules, à cylindres,
- les broyeurs à impact mécanique : broyeurs à rotor fixe, à cage, à marteaux oscillants,
- les broyeurs à vibrations: normales et ultrasoniques.

Les broyeurs de conception très récente ont deux grandes caractéristiques : une diminution des pièces mécaniques en mouvement et une augmentation, au moins locale, de l'énergie effectivement consacrée à la fragmentation. Le broyage permet d'obtenir des produits microniques. On rencontre :

- les broyeurs par attrition : ils utilisent des charges broyantes très petites et possèdent des chambres de broyage réduites qui entraînent la création d'une zone à haute énergie. Les broyeurs attriteurs fonctionnent par vibration, rotation ou par agitation. Ils sont efficaces pour broyer en dessous de 5 microns.

- les broyeurs par projection : le principe est basé sur l'accélération de la matière qui est projetée sur une cible ou qui rencontre un autre jet de matière. Ces broyeurs sont intéressants car il n'y a pas de contact avec les charges broyantes et donc pas de contamination de la matière. On en rencontre essentiellement 4 types : à jets en spirale, à jets opposés, à jets tangentiels, à jets avec cibles.

Pour terminer l'inventaire il convient de citer des broyeurs dont l'utilisation est spécifique à certains domaines : les broyeurs cryogéniques, ultrasoniques, électrohydrauliques, par voie chimique, planétaires et par décrépitation thermique.



### **I-3 LES CONSEQUENCES PHYSICOCHEMISTIQUES DU BROPAGE :**

Le but essentiel du bropage est de diviser des solides et de réduire la granulométrie des produits étudiés. D'après de nombreux auteurs, cette opération ne se fait pas sans modifier certaines propriétés physicochimiques du matériau.

En raison du nombre important de travaux, il est intéressant de faire un bilan bibliographique aussi exhaustif que possible, on peut scinder l'ensemble de ces travaux en deux groupes : le premier s'intéresse aux modifications physicochimiques du matériau, le deuxième regroupe les travaux menés sur les réactions mécanochimiques et les transformations générées par le bropage.

#### **I-3-1 Les conséquences physicochimiques du bropage :**

L'effet du bropage a été analysé en suivant l'évolution des propriétés suivantes :

- la surface spécifique,
- la densité,
- la modification des pics de diffraction X (microcontraintes),
- le comportement thermique des matériaux,
- la modification des propriétés de surface.

##### **I-3-1-1 Evolution de la surface spécifique :**

**Le mode de bropage, humide ou sec, a une grande importance sur l'évolution de la surface spécifique. D'une manière générale on remarque que la surface tend le plus souvent vers un maximum.**

Gammage (26), lors de bropages prolongés (>150 heures) sur les formes polymorphiques du carbonate de calcium, a observé que la surface (mesurée avec du krypton) diminuait et tendait vers une même valeur limite de 2,5 m<sup>2</sup>/g quelle que soit la substance étudiée (calcite, aragonite, vaterite).

D'autres travaux sur la calcite ont mis en évidence une évolution périodique de la surface (Naesser, 27).

Pour Criado (28), le bropage prolongé (2 à 48 heures) de calcite se traduit par des changements réversibles de calcite en aragonite, favorisés par la diminution du volume lors de la transformation calcite-aragonite. Cela se traduit par une augmentation de la rugosité et donc de la surface spécifique. L'augmentation de la surface spécifique est fiable également

à la différence de broyabilité entre les deux phases. L'aragonite est fracturable plus facilement.

Martinez (29) a établi une variation similaire pour la surface. La valeur la plus élevée correspond à la phase la plus riche en aragonite. Cela semble dire que les cristaux d'aragonite sont broyés au cours de leur transformation, car ils sont facilement fracturables. Ce phénomène est suivi d'une réaggrégation de petits cristallites de calcite après 8 heures de broyage, et entraîne une diminution de la valeur de la surface. Ceci veut dire aussi que l'énergie de surface emmagasinée par l'aragonite est le moteur de la transformation aragonite-calcite. Le même auteur a réalisé des essais sur de la dolomie et a montré une décroissance de la surface spécifique en fonction du temps de broyage, qui a été corrélée avec une augmentation du phénomène d'agglomération, vérifié par microscopie.

Criado (30), lors de l'étude de la série carbonatée :  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{CdCO}_3$ ,  $\text{PbCO}_3$  a établi que le broyage ne modifiait pas la valeur de la surface de  $\text{PbCO}_3$ . Pour les deux autres produits, on observe la même variation que pour la calcite. Pour cet auteur ce résultat est à mettre en relation avec l'énergie de réseau du solide qui diminue selon le classement :  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{CdCO}_3$ ,  $\text{PbCO}_3$ . De tels résultats avaient été déjà décrits par le même auteur, lors d'une étude sur la série suivante  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ .

Le broyage prolongé de silicates s'est traduit par une diminution de la surface en liaison avec la formation d'agréats compacts (Opoczki, 31). Plus récemment Papirer (32) pour le broyage de silicates fibreux, a constaté une augmentation de la surface : elle peut être suivie d'un processus d'agglomération mécano-chimique qui entraîne une diminution de la surface, avec un effondrement du réseau.

Tkacova (33), lors du broyage de quartz, de calcite et de magnésite, a montré que le broyage en milieu aqueux entraînait une augmentation de la surface spécifique du produit, à cause d'une limitation de l'agglomération. Le phénomène d'agglomération apparaissant lors du broyage par voie sèche peut être limité en poursuivant le broyage par un cycle humide entraînant ainsi une augmentation de la surface spécifique.

#### I-3-1-2 Variation de la densité :

Comme pour la surface spécifique, le broyage prolongé peut se traduire par une diminution de la densité.

Des travaux réalisés par Lin (34) sur le quartz montre que l'on observe une

diminution de la densité attribuée à une amorphisation, alors que les broyats obtenus dans l'eau sont plus cristallisés. Cette dernière observation a été expliquée par une dissolution de la partie amorphe dans l'eau. Les diverses variations ont été attribuées également à l'adsorption de molécules gazeuses par les surfaces fraîchement créées ou bien à une introduction de défauts dans le réseau.

#### I-3-1-3 Modification des pics de diffraction X et d'Infrarouge :

**L'analyse des diffractogrammes RX de produits broyés a été beaucoup utilisée et a permis d'étudier l'altération ou la modification de l'état de cristallinité des matériaux.**

D'une manière générale de nombreux auteurs ont observé une diminution de la hauteur des pics couplée à une augmentation de leur largeur (Dandurand, 35). Il peut même arriver qu'il y ait disparition complète de ces pics, traduisant une amorphisation complète du produit.

Comme il a été précisé précédemment on a pu relier la variation de densité à une amorphisation des grains (Lin, 34). De telles observations ont été réalisées par Morales (36), lors du broyage de dolomie ; cet auteur constate une diminution de l'intensité des pics avec le temps de broyage, puis une stabilisation au bout de 30 heures de traitement.

L'enregistrement des diffractogrammes permet également de visualiser et de quantifier la variation des distorsions réticulaires, qui deviennent importantes lorsque la taille des cristallites diminue. Ainsi Lewis (37), au cours du broyage de calcite, montre qu'il y a une augmentation des distorsions, suivie d'une brusque diminution, attribuée à un phénomène de relaxation des contraintes en raison de la formation de l'aragonite.

Morales (29), toujours sur de la calcite, observe que le broyage prolongé se traduit par des transformations calcite-aragonite, puis aragonite-calcite. L'analyse des diffractogrammes obtenus a permis à l'auteur de proposer que les microcontraintes étaient réparties de façon isotropique dans l'aragonite et que la forme des cristallites était plutôt sphérique.

Pour Criado (28) les transformations calcite-aragonite sont dues à un stockage de l'énergie de surface, qui est restituée lorsque l'énergie est suffisante pour établir une nouvelle structure. Il voit ces transformations comme le résultat de mouvements des groupements  $(\text{CO}_3)^{2-}$  induits par le déplacement des dislocations créées dans certains plans des deux structures lors du broyage. De même, Fries (38) a suivi le broyage de calcite à l'aide de la diffraction X. L'auteur a observé une déformation du réseau jusqu'à 20 minutes

de broyage, suivie d'une restauration partielle qui se stabilise au bout de 75 minutes. Pour cet auteur il semblerait que la transformation polymorphique débute bien à partir de 20 minutes mais ne s'effectue complètement qu'au bout d'un certain temps de déformation du réseau, donc pour des broyages prolongés.

Criado (30) a essayé de distinguer l'influence des microcontraintes et des tailles de cristallites sur l'élargissement des pics. Il a conclu qu'en raison des valeurs de l'énergie de déformation emmagasinée qui varie selon le schéma :  $\text{MnCO}_3 < \text{CdCO}_3 < \text{PbCO}_3$ , seules les microcontraintes ont une influence sur l'élargissement dans le cas de  $\text{PbCO}_3$ , alors que pour  $\text{MnCO}_3$  seules les tailles de cristallites jouent un rôle sur l'allure des pics de diffraction X, ceci en accord avec les mesures de surface spécifique.

Pour Tkacova (33), l'amorphisation qui peut apparaître lors du broyage par voie humide est fonction du minéral et du milieu environnant. Ainsi pour la calcite et la magnésite le milieu n'a aucune influence sur l'amorphisation, alors que pour le quartz ce phénomène est plus marqué en présence d'eau.

L'état de désordre ou d'amorphisation peut être analysé à l'aide de la spectrométrie infra rouge. Le grand intérêt de cette méthode est qu'elle distingue bien les phases amorphes des phases cristallisées, caractérisées par des bandes d'adsorption différentes. Certains auteurs ont même défini un coefficient de désordre qui est relié à la désorganisation des solides (Murat, 39). Ce paramètre peut être directement corrélé avec certaines données relatives à la réactivité des solides (40)(41).

Morales (29) a pu suivre l'évolution de la transformation calcite aragonite à l'aide de l'I.R., en complément des analyses de diffraction X. L'auteur note l'apparition de bandes caractéristiques de l'aragonite, le pourcentage de calcite calculé à l'aide de l'I.R. correspond à celui déterminé avec la diffraction X. Morales attribue les modifications observées sur les bandes à des déplacements des groupements  $(\text{CO}_3)^{2-}$  par rapport à leur position cristallographique de départ dans la calcite. Ces déplacements augmentant avec le temps. Morales note tout de même que la réponse de l'I.R. peut être affectée par le broyage. Iguchi (42), lors de travaux sur le comportement thermique d'aragonite et de mélange de calcite et d'aragonite, trouve également une bonne corrélation entre les résultats de l'Infra Rouge et la diffraction X. Il conclut que la nucléation de la nouvelle phase est suivie immédiatement par la formation d'une structure cohérente détectable par diffraction X.

#### I-3-1-4 Le comportement thermique des produits broyés :

**De nombreux travaux ont montré que le broyage modifiait le comportement thermique. La transformation du quartz qui se produit à 575°C aurait tendance à disparaître. Les hydrates, les carbonates et les nitrates voient leurs températures de décomposition s'abaisser.**

Dandurand (35), lors de travaux sur le quartz, a constaté la disparition du pic endothermique suivi de l'apparition d'un pic exothermique vers 420°C, correspondant à un pic de recristallisation. Le même auteur, sur des broyages de calcite, note la disparition du pic endothermique lié à la transformation calcite-aragonite. Au bout de 8 heures, il apparaît un pic exothermique vers 450°C, qui correspond au passage de l'aragonite en calcite. D'après l'auteur ce pic correspond à une restitution de l'énergie de déformation contenue dans l'aragonite qui permet l'établissement d'une structure ordonnée. Morales (29), pour sa part n'attribue pas ce phénomène à une simple restitution de l'énergie, il relie la variation de la surface spécifique à l'apparition de ce pic et explique ces phénomènes réversibles de transformation par la création de phases d'aragonite à haute surface. Pour cet auteur l'explication avancée par Dandurand n'est pas possible car les aragonites formées sont caractérisées par un faible niveau de tensions superficielles. Il note également l'apparition d'un pic exothermique à 170°C pour un broyage de 24 heures, qu'il attribue à une restitution de l'énergie permettant l'établissement de la structure de la calcite.

Lors de l'étude de la série  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{CdCO}_3$ ,  $\text{PbCO}_3$ , Criado (30) montre que les produits finaux sont  $\text{MnO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{PbO}$ . Il n'y a pas de changement de l'énergie d'activation pour  $\text{MnCO}_3$ , car il ne subit pas de déformation plastique durant le broyage, alors que pour  $\text{PbCO}_3$  qui est caractérisé par une augmentation des microcontraintes (énergie de déformation), on constate une diminution de l'énergie d'activation. Criado peut donc dire que l'énergie de déformation stockée durant le broyage augmente avec la diminution de l'énergie de réseau.

Barriga (43) a suivi en DSC l'influence du broyage sur la transformation vaterite-calcite, par des méthodes isothermiques et dynamiques. Il observe une augmentation de l'énergie d'activation, qui peut être expliquée au regard de la modification de la cristallinité au cours du broyage. Les observations sont attribuées aux deux phénomènes qui se déroulent simultanément : la recristallisation et le changement de phase.

Quelques travaux montrent l'apparition d'un pic exothermique aux environs de

300°C, lors du broyage de la dolomie. Galey (44) et Morales (36) observent le même phénomène. Ce dernier diminue avec le broyage et n'est pas du à une variation structurale. Un traitement chimique de la surface, pour enlever les couches carbonatées, n'entraîne aucune modification sur le comportement thermique. Cela semble bien écarter l'explication de la libération de l'énergie stockée lors de la perturbation de la surface au cours du traitement.

#### I-3-1-5 Modification des propriétés de surface du matériau :

**En règle générale, les propriétés superficielles sont modifiées lors du processus de fragmentation. Le broyage entraîne une augmentation des phénomènes d'adsorption, suite au développement de surface. Mais la réactivité superficielle des produits se trouve diminuée.**

Boldyrev (45) note l'augmentation de l'énergie libre de surface, qui augmente la solubilité des produits. L'effet du broyage se manifeste essentiellement au niveau des vitesses et des chaleurs de dissolution.

Lors d'études sur la dolomie, la calcite, la magnésite et le quartz, Dandurand (35) a analysé le comportement de ces produits broyés en milieux aqueux. Il a conclu que l'on obtient une activation de la couche superficielle, qui augmente la dissolution des produits. L'existence d'une telle couche a été fréquemment reportée dans de nombreux travaux : Lin (46) a observé une augmentation de la dissolution de la silice, qu'il attribue à une formation de silice amorphe au cours de broyage. Il montre avec d'autres exemples que les activités superficielles sont modifiées par le broyage.

Cases (47) a remarqué, sur de la calcite et de la cassitérite, une modification des propriétés d'adsorption lors du broyage de minéraux (calcite et cassitérite). L'auteur a observé un lissage des énergies de surface et une augmentation de l'hétérogénéité. Ceci se traduit par une modification des degrés de recouvrement avec une augmentation de la concentration d'équilibre donnée en raison de l'augmentation de l'interface.

Boldyrev (45) rappelle les modifications induites par le broyage. Il remarque l'augmentation de l'activité catalytique, qui est souvent attribuée à une augmentation de la densité des dislocations dans le matériau étudié. Boldyrev rappelle l'existence des phénomènes liés à l'apparition des charges électriques, l'évolution du potentiel zeta, l'évolution des phénomènes électriques, la triboluminescence, la triboémission. Naeser (27),

par ses travaux, tout comme Boldyrev, a montré que l'activité des produits broyés suit la même évolution que les autres propriétés (surface spécifique, granulométrie...).

### I-3-2 Les réactions mécano-chimiques :

**Si le broyage entraîne une évolution des propriétés physico-chimiques, il peut également, lors d'essais prolongés permettre la réalisation de réactions chimiques, dont l'importance dans de nombreux processus n'est pas négligeable.**

#### I-3-2-1 Le mécanisme des réactions mécano-chimiques :

Les réactions mécano-chimiques sont régies par un ensemble de phénomènes d'origine physique, dûs au contact des solides entre eux :

- Libération de chaleur : elle apparaît sous forme de dissipation de l'énergie mécanique. Les températures atteintes ponctuellement peuvent atteindre des valeurs élevées (1000°C) et même approcher du point de fusion.

- Apparition de hautes pressions : l'élévation de température est souvent accompagnée par une augmentation forte de la pression, ce qui favorise les phénomènes d'écrouissage.

- Production de charges électriques : le frottement entre deux solides donne lieu à une production de charges électriques, liées à la présence de défauts structuraux en surface et à la formation de lacunes. Elles peuvent apparaître également lors de cassures de liaisons ou lors de l'ouverture de nouvelles surfaces.

- Triboémission : c'est une émission d'électrons ou de particules chargées qui est provoquée lors du broyage ou après celui-ci par activation chimique.

- Triboluminescence : ce terme regroupe tous les phénomènes lumineux produits lors de la friction, la fracture ou la compression des matériaux par broyage, sans intervention d'un champ électrique ou de rayonnements extérieurs.

#### I-3-2-2 Les transformations polymorphiques :

Ce sont les réactions mécano-chimiques les plus étudiées, on peut distinguer trois groupes :

- la phase initiale est métastable à température ordinaire et la phase stable présente un plus petit volume molaire. C'est le cas des transformations suivantes :

- Vatérite en Calcite : Gammage (26) Barriga (43)

- Wurtzite en blende : Tekis(48)
- $\gamma \text{Fe}_2\text{O}_3$  en  $\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$  : Grodzian(49)

- la phase initiale est stable à température ordinaire et possède une variété polymorphique stable à haute pression,

- la phase initiale est stable à haute pression et donne une variété polymorphique stable dans les conditions de température et de pression.

L'exemple le plus connu pour illustrer le 2<sup>ème</sup> et le 3<sup>ème</sup> groupe est la transformation réversible :

Calcite <---> Aragonite : Dandurand (35) Criado (28) Gammage (26) Jamieson (50)

On signale aussi la transformation :

$\alpha \text{PbO} \rightarrow \beta \text{PbO}$  Grodzian (49)

### I-3-2-3 Les autres transformations mécano-chimiques :

Nous nous limiterons à une énumération des divers types de réactions que l'on peut rencontrer. On trouvera des exemples dans les travaux de Lin (46) et Boldyrev (45).

#### - réactions de décomposition :

$\text{SOL1} \rightarrow \text{SOL2} + \text{SOL3}$

$\text{ZnCO}_3 \rightarrow \text{ZnO} + \text{CO}_2$

$\text{CdCO}_3 \rightarrow \text{CdO} + \text{CO}_2$  Criado (30)

$\text{PbCO}_3 \rightarrow \text{PbCO}_3, 2\text{PbO} + 2\text{CO}_2$

$\text{PbCO}_3, 2\text{PbO} \rightarrow 3\text{PbO} + \text{CO}_2$  Criado (30)

$6\text{MnCO}_3 \rightarrow 2\text{Mn}_3\text{O}_4 + 6\text{CO}_2$

$2\text{Mn}_3\text{O}_4 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow 3\text{Mn}_2\text{O}_3$  Jamieson (50)

#### - réactions d'additions de deux composés Jamieson (50) :

$\text{MgCO}_3 + \text{MnCO}_3$  ;  $\text{MnCO}_3 + \text{CaCO}_3$  ;  $\text{MgCO}_3 + \text{CdCO}_3$ .

solution solide de composition limitée

#### - réactions de double décomposition :

$\text{ZnS} + \text{Ag}_2\text{SO}_2 \rightarrow \text{ZnSO}_2 + \text{Ag}_2\text{S}$

Lin et Somasundaran (34)



- réactions d'adsorption :



I-3-2-4 Les conséquences physicochimiques du broyage :

Les phénomènes mécano-chimiques qui apparaissent au cours du broyage sont décrits comme jouant un grand rôle sur de nombreuses propriétés :

- accélération des procédés de dissolution,
- augmentation des vitesses de décomposition et de synthèse,
- activation des catalyseurs,
- obtention de composés avec de nouvelles propriétés,
- séparation d'éléments ayant les mêmes propriétés,
- optimisation des processus existants.

**I-4 LE BROYAGE PAR VOIE HUMIDE :**

Le broyage par voie humide est une méthode de broyage couramment employée dans le monde industriel, en raison de sa grande efficacité et de sa plus faible consommation. L'emploi de cette méthode est directement liée à l'utilisation finale des produits étudiés : flottation, lixiviation, industries papetières...

D'une manière générale la principale conclusion qui se dégage est la suivante : le broyage en milieu liquide est plus efficace que le broyage à sec, cependant l'interprétation des phénomènes engendrés est très difficile (El Shall, 51).

De telles applications nécessitent la maîtrise complète des produits en fonction du milieu de broyage. On trouve trois axes d'investigations :

- étude de la nature du milieu sur l'efficacité de broyage,
- analyse de phénomènes d'adsorption liés à la présence des dispersants,
- étude rhéologique des produits étudiés.

Si les deux premiers points ont donné lieu à de nombreux travaux, le dernier qui concerne une approche plus industrielle du procédé : la maîtrise de la

**rhéologie, le vieillissement des suspensions est moins riche en publications.**

**I-4-1 L'efficacité du broyage humide :**

Deux grandes théories ont été développées :

Tout d'abord Rebhinder (5) a suggéré que l'adsorption des liquides ou additifs à la surface des solides diminue les forces de cohésion, reliant les molécules de solide entre eux et favorise donc la propagation des fissures. Par la suite Westwood (6, 52) attribue l'augmentation du rendement du broyage par un blocage des dislocations à la surface, le solide prend alors un caractère fragile plus important.

Lors d'une étude sur l'influence de l'environnement sur le broyage, Somasundaran (53) a mis en doute la théorie sur la propagation des fissures, bien que la vitesse de propagation des fissures est supérieure à la diffusion des liquides : il propose que le liquide peut agir dans les zones de fissuration sous forme de vapeur. Somasundaran estime qu'une étude sur l'effet du milieu doit être menée en tenant compte du potentiel zeta, du pH, de la nature chimique de la solution. En effet les phénomènes de surface sont complexes, car plusieurs réactions peuvent intervenir : des réactions de complexation entre le solide et le liquide, des corrosions locales engendrées par le liquide, ce qui favorise la formation de nouvelles fissures.

Pour Lin I.J. (54), l'augmentation des microfissures peut être attribuée à deux facteurs : une diminution de la tension interfaciale solide-liquide et un accroissement des hétérogénéités des surfaces en liaison avec les phénomènes d'adsorption. El Shall (51) pense que l'effet du milieu et de l'additif peut s'expliquer par deux mécanismes : une diminution de l'énergie libre de surface par adsorption des agents de surface et une modification de la dureté due à l'adsorption en surface et à la mobilité des dislocations situées en surface.

D'autres auteurs ont même conclu que la théorie de Rebhinder, établie après des essais de carottage, ne peut pas s'appliquer à des broyeurs à boulets (Gilbert, 55).

Egalement l'ajout en faibles quantités de liquides entraîne un accroissement du broyage par voie sèche (Klimpel, 56). Cet apport permet de maîtriser le comportement des produits finement broyés. Lauer (57) a constaté l'apport bénéfique d'eau et de liquides organiques lors du broyage à sec de calcaire.

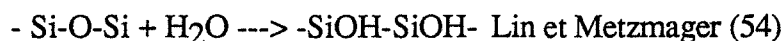
**Plus récemment Klimpel (58) et Hartley (59) ont montré que la vitesse**

de diffusion des liquides est plus faible que celle de la propagation des fissures. Ils estiment que l'effet prépondérant lors du broyage humide réside dans les modifications rhéologiques, qu'il est très important de maîtriser au cours du broyage.

#### I-4-2 Influence du milieu environnant :

##### I-4-2-1 Le broyage en présence d'eau :

Somasundaran (53) a montré après des tests réalisés sur de la dolomie, que quelle que soit la quantité de solide, le broyage en présence d'eau est plus efficace. Cet accroissement est attribué à des réactions chimiques entre les molécules d'eau et les nouvelles surfaces créées. Ce résultat est analogue au broyage de la silice, où l'on observe des réactions entre le siloxane et l'eau :



Le broyage en présence de vapeur d'eau est également plus efficace et a été étudié notamment pour le verre, où la présence d'eau entraîne une fragilisation des grosses particules. Kapur (60) attribue la plus grande efficacité du broyage humide au comportement des particules fines qui restent en suspension et qui favorisent ainsi le broyage des particules grossières. Quant à Hanna (61) lors d'une étude sur des calcaires, il montre que pour chaque produit il faut un pourcentage optimum d'eau à introduire.

##### I-4-2-2 Le broyage en présence de liquides organiques et d'électrolytes inorganiques :

Le rendement du broyage réalisé dans des liquides organiques tels que le benzène, le méthanol est encore plus élevé qu'en présence d'eau, d'après Lin et Metzinger (54). De même, lors du broyage par voie sèche, le rendement est augmenté en présence de tels produits (Somasundaran, 53).

Pour Mallikurjunan (62), en présence de benzène l'efficacité du broyage du quartz diminue, en raison d'une agglomération importante. Avec le tétrachlorure de carbone et le méthylcyclohexane, le broyage de quartz est moins performant qu'avec de l'eau. Lin (54) attribue ce phénomène à des différences de poids moléculaire des substances ou d'énergie interfaciale solide-liquide.

Pour tous ces produits le pH et la concentration jouent un rôle important. El shall (63), lors d'une étude sur du quartz, en présence de chlorure dodécylammonium, a montré que le broyage était le plus efficace pour un pH de 10,5 et une concentration de  $10^{-3}$  mole/l. Somasundaran (64) a poursuivi l'étude pour des concentrations supérieures. Il a observé une diminution de la broyabilité accompagnée d'une forte augmentation de la consommation énergétique. Ce phénomène peut s'expliquer par une floculation importante, en accord avec la valeur du potentiel zeta qui est nulle.

Malati (65) s'est intéressé au comportement d'agents de flottation lors du broyage. Les produits obtenus en présence des collecteurs sont plus fins. L'augmentation de la finesse de broyage est attribuée à des phénomènes d'hydratation qui sont fonction de la finesse et de l'adsorption des réactifs.

Des essais plus récents sur du quartz et de la calcite, broyés en présence de divers agents chimiques, montrent que les liquides les plus polaires entraînent une augmentation de la broyabilité. L'effet de ces agents est plus faible pour le quartz en raison des faibles interactions entre la surface du solide et les molécules de liquide (Farkas, 66).

Sur des produits fibreux, les essais menés dans des liquides organiques montrent que la défibrillation est suivie d'une fragmentation des fibres unitaires. Un broyage prolongé dans ces conditions entraîne une réagglomération des produits alors que dans l'eau les produits ne subissent qu'une défibrillation, Papirer (32). Cette différence de comportement peut s'expliquer par une différence de charge de surface qui est plus faible en présence d'eau. L'auteur propose également une explication à l'aide du comportement élastique des couches d'eau qui se trouvent à la surface du solide. Ce comportement favorise la rupture selon les discontinuités, alors qu'avec des liquides comme le méthanol, les liaisons  $H_2$  sont rompues et on a une destruction des couches liées. Les liquides de polarité intermédiaire ont un comportement mixte. La propagation des fissures est ainsi limitée par les zones à comportement élastique.

#### I-4-3 Le broyage humide industriel :

Dans ce domaine les pulpes sont fortement chargées. La recherche développée, autour du broyage industriel est axée essentiellement sur la maîtrise de la rhéologie et de la granulométrie, et tient compte de l'effet des dispersants nécessaires au broyage.

#### I-4-3-1 Broyage humide et agents dispersants :

D'une façon générale, un agent dispersant peut agir de deux façons :

- en augmentant la vitesse d'alimentation pour une finesse de broyage constante,
- en augmentant la finesse de broyage pour une alimentation donnée.

Il semble difficile d'établir une relation simple entre la viscosité du milieu et l'efficacité du broyage, en raison de nombreux paramètres qui interagissent : densité de la pulpe, répartition granulométrique, forme des particules, présence de dispersants et surtout les systèmes complexes d'application des contraintes à l'intérieur du broyeur (Clarke, 67).

Klimpel et Austin (56), dans un premier travail, ont étudié le comportement d'un dispersant lors d'un broyage par voie sèche et par voie humide. Dans le cadre du broyage à sec, les adjuvants sont des composés organiques qui se chimisorbent à la surface du solide et interviennent pour s'opposer aux phénomènes d'adhésion, lors de la formation des particules fines. Dans le broyage humide, le dispersant permet d'abaisser la viscosité du milieu et d'augmenter la production. Mais pour apprécier pleinement l'effet bénéfique du dispersant, il faut travailler à des teneurs en solide élevées. Cette observation a été faite par de nombreux auteurs, ainsi Katzer (68) estime qu'il est nécessaire d'utiliser un dispersant lorsque le broyeur se trouve en situation viscosimétrique limite.

Des travaux plus récents ont été menés par Klimpel (69, 70). L'auteur présente la synthèse d'expériences réalisées pendant dix ans. Il s'est attaché à suivre l'évolution du broyage en reliant la vitesse de broyage à la teneur en solide. Au cours de ce travail, l'auteur définit également les règles auxquelles doit obéir un dispersant :

- le dispersant doit s'adsorber en quantité suffisante pour influencer la rhéologie de la pulpe,
- la viscosité de la pulpe doit être suffisamment élevée pour justifier l'utilisation d'un dispersant,
- le dispersant doit pouvoir contrôler la rhéologie de la pulpe en toutes conditions (pH, pureté de l'eau, conditions de contrainte dans le broyeur),
- le dispersant doit être non toxique et dégradable,
- le dispersant ne doit pas affecter les étapes ultérieures du procédé,
- le dispersant ne doit pas être cher.

Lors de mesures en laboratoire, réalisées à la sortie du broyeur, il observe 3 zones de comportement des suspensions (figure n°I-3) :

- pour des faibles viscosités (faibles teneurs en solide), le broyage est du premier ordre, il n'y a pas de variation de la vitesse de broyage (zone A),
- pour des teneurs plus élevées, la vitesse de broyage augmente brusquement, le broyage est encore du premier ordre (zone B),
- pour des viscosités très importantes, la vitesse diminue (zone C).

L'utilisation d'un dispersant permet l'extension de la zone à vitesse de broyage élevée vers des teneurs en solide plus importantes (zone B').

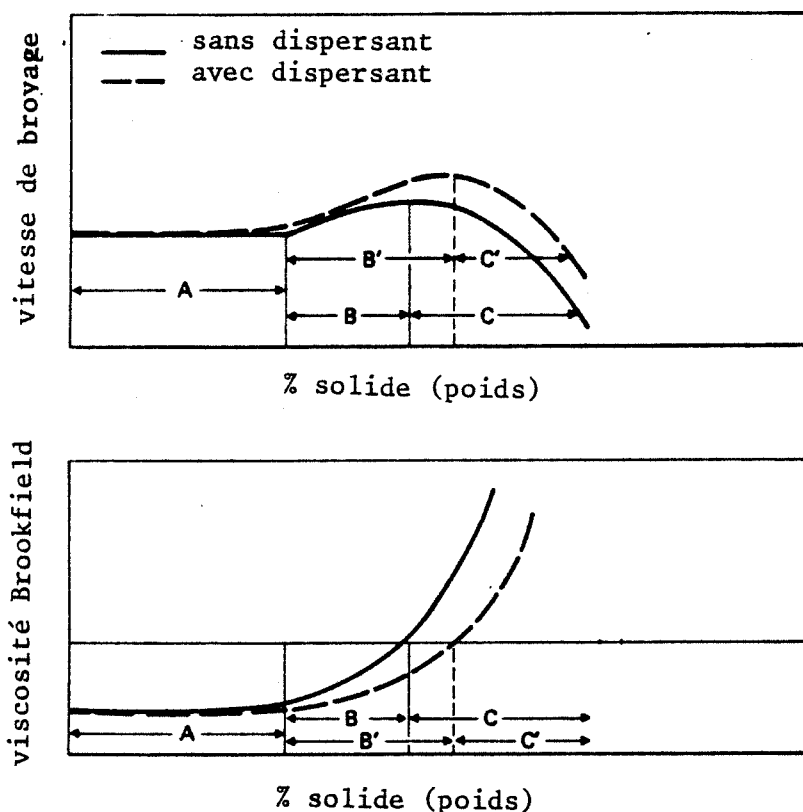


Figure n° I-3 : Evolution de la viscosité et de la vitesse de broyage en fonction de la teneur en solide et en présence de dispersant (Klimpel (69,70)).

Une étude sur les divers paramètres influençant le comportement des pulpes a été réalisée et les conclusions suivantes ont été formulées :

- l'augmentation du pourcentage de solide entraîne une évolution du caractère rhéologique de rhéoépaississant à rhéofluidifiant,
- une augmentation très forte de la proportion de solides augmente le caractère rhéofluidifiant,
- ainsi pour Klimpel un dispersant est intéressant s'il permet de maintenir le caractère

rhéofluidifiant des pulpes, sans seuil d'écoulement, ou en réduisant cette valeur à son minimum.

Pour mieux apprécier les conclusions tirées de l'étude en laboratoire, Klimpel a réalisé des tests sur des circuits de broyage industriels, où les taux de cisaillement mis en jeu sont totalement différents de ceux rencontrés en laboratoire. Il semble plus facile de contrôler la rhéologie pour la maintenir en zone B, à vitesse de broyage élevée, dans un circuit ouvert que dans un circuit fermé, même en présence de dispersants.

Une étude menée sur des charbons ultrapurs par Mankosa (71), a montré que l'augmentation de la viscosité dans le broyeur se traduit par une production de produits plus grossiers. Le dispersant permet de maintenir une viscosité basse et favorise le broyage.

#### I-4-3-2 Influence de la nature du dispersant :

Somasundaran (64) estime que les changements rhéologiques qui interviennent au cours du broyage, sont liés directement à des changements de propriétés interfaciales.

Rule (72) a pour sa part étudié l'influence d'un dispersant industriel le XFS de DOW, à courte chaîne moléculaire, sur le comportement au broyage de produits tels que la dolomie, le quartz et un minerai de cuivre. Dans tous les cas, on observe une diminution de la viscosité, liée à une forte adsorption mesurée par potentiel zeta. Seul le minerai de cuivre subit un broyage plus efficace en présence du dispersant.

Des essais menés par Fuerstenau (73) sur la dolomie et l'hématite ont amené les conclusions suivantes. Que ce soit le polyacrylate de soude, l'acide polyacrylique ou le polymétacrylique, on observe une diminution de la viscosité et une augmentation de la proportion de fines dans les pulpes broyées. Les pourcentages de dispersant nécessaires pour remplir ces deux conditions sont identiques pour la dolomie dans le cas de l'acide polyacrylique. L'auteur note que la production de fines est plus importante pour l'hématite. Il attribue cette différence à la différence de densité, qui pour l'hématite facilite la chute des particules, et donc le broyage. L'acide polyacrylique a montré la plus grande efficacité.

L'étude comparative sur le comportement de trois dispersants et l'influence sur l'évolution de la granulométrie (74) : le polyacrylate de soude, l'hexamétaphosphate de sodium, et l'acide stéarique (plutôt utilisé comme agent de couplage dans les charges de

carbonate, sur l'évolution de la granulométrie) a permis de tirer les conclusions suivantes :

- les produits les plus fins à granulométrie étroite sont obtenus à haute viscosité, cet effet est plus marqué en présence de dispersant,
- le dispersant n'agit pas sur la totalité de la courbe mais sur la production d'ultrafines,
- il est possible de traiter les surfaces au cours du broyage (acide stéarique) sans modifier ou détériorer la répartition granulométrique ou la surface spécifique finale.

Très récemment, Tangsathitkulchai (75) a observé lors du broyage de quartz dans un broyeur à billes, que l'augmentation du taux de matière sèche entraînait une diminution de la vitesse de broyage et une augmentation de la viscosité. Cette dernière diminue l'espace libre de chute et donc l'efficacité.

## **I-5 CONCLUSIONS :**

Dans ce chapitre, nous avons rappelé les conséquences du broyage sur les propriétés physicochimiques des matériaux. Nous nous sommes intéressés également aux travaux sur le broyage par voie humide, très développé dans le monde industriel. La plupart des travaux rencontrés concernent l'étude et la maîtrise de produits à granulométrie relativement élevée.

**L'absence de résultats relatifs au broyage ultra fin de minéraux de granulométrie inférieure à 50  $\mu\text{m}$  et pour des taux de solide supérieurs à 70% peut s'expliquer par le développement récent de ce domaine. Nous allons donc nous intéresser au comportement de dolomie, au cours du broyage par voie humide et par voie sèche. Nous analyserons ainsi les conséquences de ces deux procédés sur les propriétés physicochimiques des matériaux broyés.**





LES  
TECHNIQUES EXPERIMENTALES



## LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

L'ensemble des techniques expérimentales utilisées au cours de cette étude peut être scindé en trois groupes :

- nous décrirons tout d'abord les techniques d'obtention des poudres,
- ensuite nous présenterons les techniques de caractérisation physique des poudres : analyse granulométrique, détermination de la surface spécifique, mesure des propriétés rhéologiques et étude du potentiel électrocinétique (effet du dispersant),
- dans le troisième, nous décrirons les techniques de caractérisation physico-chimiques des produits broyés : analyse thermique, analyse radiocristallographique, analyse infrarouge.

### II-1 LES TECHNIQUES D'OBTENTION DES POUDRES :

Au cours de ce travail, nous avons été amenés à utiliser deux techniques de micronisation :

- le broyage par voie humide : nous avons utilisé un nouveau broyeur annulaire, caractérisé par une grande efficacité : le broyeur à circulation forcée, MATTER PARTNER RSK LAB10-25. Son action est basée sur le principe de l'attrition par un milieu de broyage constitué de billes d'alumine. Son fonctionnement et ses caractéristiques seront présentés au cours du chapitre sur le broyage par voie humide (cf chapitre III).

- le broyage par voie sèche : nous avons testé la technique à jets d'air sur la micronisation de la dolomie. Le broyeur utilisé est l'ALPINE AFG100-50ATP. Son efficacité résulte du broyage induit par les jets d'air opposés, suivi d'une forte sélection. De plus amples détails sur son fonctionnement sont donnés dans le chapitre sur le broyage par voie sèche (cf chapitre IV).

## II-2 LES ANALYSES GRANULOMETRIQUES :

L'état granulaire d'un produit divisé est le résultat d'un classement dimensionnel des particules élémentaires qui le constituent.

Nous avons utilisé deux modes de classement :

- par sédimentation et centrifugation : CAPA 300 HORIBA,
- par diffraction d'un faisceau laser : CILAS 715.

### II-2-1 Le granulomètre CAPA 300 HORIBA :

La technique de caractérisation est basée sur le principe de la sédimentation en phase liquide par mesure de transmission optique. Le principe de la mesure est basé sur la loi de STOKES selon laquelle toute particule de diamètre D dans un liquide donné, ayant une densité et une viscosité connues, sédimente à une vitesse limite constante. Ainsi les particules ayant des diamètres différents sédimentent à des vitesses différentes en fonction de leur taille. En gravitation naturelle, les mesures de temps sont considérables pour les petites particules. Les temps peuvent être réduits par l'utilisation de la sédimentation forcée grâce à une centrifugation.

Dans les deux cas, une mesure de lumière transmise permet de déterminer des niveaux de sédimentation : une source lumineuse est placée dans le plan de mesure et l'intensité de cette lumière est mesurée par un détecteur situé sur le côté opposé. On obtient ainsi un changement d'intensité lumineuse en fonction du temps. La relation (1) permet d'avoir le diamètre des particules qui sédimentent :

### LOI DE STOKES :

$$D = \sqrt{\frac{18\eta H}{(\rho - \rho_0)gt}} \quad (1)$$

D : diam. particule ( $\mu$ ),

$\eta$  : viscosité liquide (cp),

$\rho_0$  : masse volumique du liquide ( $\text{g/cm}^3$ ),

$\rho$  : masse volumique du solide ( $\text{g/cm}^3$ ),

H : hauteur de chute (cm),

g : accélération de la gravité ( $\text{cm/s}^2$ ),

t : temps de chute (s).

La relation (2) traduit la proportion des particules sédimentant pendant le temps  $t$  :

$$\text{Log } I_0 - \text{Log } I_1 = K \sum_{i=1}^{i=n} K_i N_i D_i^2 \quad (2)$$

$I_0$  : densité optique atteignant l'échantillon,

$I_1$  : densité optique transmise à travers l'échantillon,

$K$  : coefficient optique de la forme des particules,

$K_i$  : coefficient d'absorbance des particules  $D_i$ ,

$N_i$  : nombre de particules  $D_i$ ,

$D_i$  : diamètre d'une particule  $i$ .

Un calcul automatique permet ensuite de connaître la granulométrie précise du produit à partir des répartitions granulométriques obtenues avec le CAPA 300.

Les analyses granulométriques ont été obtenues en utilisant le tricitrate de potassium (1g/l), la suspension a été soumise au ultrasons durant deux minutes. L'analyse a été menée en deux temps : étude par sédimentation sur la zone ( 50-4  $\mu$  ), suivi d'une centrifugation sur la tranche granulométrique 4 - 0,5  $\mu$ . Les temps d'analyse sont respectivement de 10mn 4s et 7mn 40s (vitesse de rotation de 1000 t/mn).

#### II-2-2 Le granulomètre CILAS 715 :

La lumière cohérente, issue d'un laser hélium néon, traverse un échantillon de la poudre à analyser en suspension dans un liquide, il en résulte une diffraction du faisceau. La répartition de l'énergie dans la figure de diffraction, observée à l'infini, dépend de la dimension des éléments diffractants. Le modèle utilisé est le modèle de diffraction de Fraunhofer.

Avec cet appareil on effectue électroniquement 16 mesures d'énergie  $E_i$ , à l'aide d'une plaque photodéetectrice multicellule. Les grains de la poudre à analyser sont classés à l'intérieur de domaines élémentaires de diamètres couvrant la plage de mesures, qui , dans le cas du CILAS 715, est comprise entre 1 et 192  $\mu\text{m}$ .

Les grains de chaque domaine élémentaire diffractent un taux d'énergie différent sur chaque cellule. Il est possible de relier les mesures d'énergie effectuées, aux quantités relatives de grains, sur chaque domaine.

Les quantités pourront par exemple, être exprimées en masse relative  $m_j$ . On aura donc une relation matricielle de la forme :

$$E_i = m_i t_{ij}$$

avec  $t_{ij}$  une caractéristique de l'appareil.

Connaissant  $E_i$ , le granulomètre en déduit les masses relatives  $m_j$  dans les différents domaines.

### II-3 LA MESURE DES SURFACES SPECIFIQUES :

La mesure de surface spécifique est réalisée à l'aide de l'ACCUSORB 2100E MICROMERITICS. Cet équipement est basé sur le phénomène d'adsorption physique, qui résulte de la propriété que possèdent certains solides de retenir à leur surface les molécules des phases gazeuses en contact avec eux.

La mesure de la surface spécifique passe par la détermination de la capacité d'adsorption des produits étudiés. La méthode utilisée est la méthode volumétrique BET (76) : Brunauer, Emmet et Teller. Ils ont proposé un modèle, qui admet l'existence de multicouches d'adsorption après saturation de la surface par la première couche. Ils ont alors établi une relation qui donne le volume de gaz adsorbé  $V$  à la pression  $P$  :

$$\frac{P}{V(P_s - P)} = \frac{(C-1)}{V_m C} \frac{P}{P_s} + \frac{1}{V_m C}$$

$P_s$  : pression de vapeur saturante du gaz utilisé,

$V_m$  : volume NTP de gaz adsorbé par gramme d'échantillon quand la surface adsorbante est entièrement recouverte par une couche monomoléculaire,

$C$  : constante liée aux énergies d'adsorption sur la première couche  $E_1$ , et de liquéfaction  $E_L$  :

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$$

La courbe représentative est une droite  
de pente :

$$a = \frac{C-1}{V_m C}$$

et d'ordonnée à l'origine :

$$b = \frac{1}{V_m C}$$

Connaissant l'aire  $\sigma_m$  occupée par une molécule de gaz adsorbée à la surface du solide, il est alors possible de calculer la surface spécifique BET ( $S_{BET}$ ), exprimée en  $m^2/g$  :

$$S_{BET} = \frac{6,022 \cdot 10^{23}}{22400} V_m \sigma_m$$

$V_m$  : quantité de gaz adsorbé selon une couche monomoléculaire ( $cm^3/g$ ).

$\sigma_m$  : surface d'une molécule de gaz adsorbé ( $m^2$ ).

La détermination de la surface a été réalisée avec l'azote après un dégazage de 15 heures sur un échantillon de 2 à 3 grammes.

## II-4 LES MESURES RHEOLOGIQUES :

Le comportement d'écoulement d'un matériau est caractérisé par la relation existant entre la force qui agit sur l'échantillon et l'effet résultant de cette force. Le principe général de ces mesures est basé sur la réalisation d'expériences de cisaillement simple au cours desquelles le matériau est soumis à un ensemble de forces qui induisent des mouvements de cisaillement, supposés laminaires, dans l'échantillon. Le matériau présente alors une structure en couches adjacentes glissant et s'écoulant les unes par rapport aux autres, sans qu'il y ait transfert de matière d'une couche à l'autre. Ce mouvement relatif engendre des forces de frottement tangentielles à la surface des couches. Le rapport de ces forces de cisaillement à l'unité de surface sur laquelle elles s'exercent définit la contrainte de cisaillement  $\tau$ .  $\tau$  est une grandeur dynamique fondamentale de la rhéologie et responsable du mouvement laminaire de cisaillement.

L'écoulement du matériau au cours du temps est décrit par la déformation de cisaillement  $\gamma$  et par la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$  (ou gradient de vitesse). La connaissance, par mesures expérimentales, de ces valeurs ( $\gamma$  et  $\dot{\gamma}$ ) permet d'établir des rhéogrammes d'expression générale  $\tau = f(\dot{\gamma})$ . Ces courbes traduisent les équations rhéologiques d'état auxquelles obéissent les matériaux étudiés. A chaque point du rhéogramme on obtient la viscosité apparente qui correspond à la pente de la droite reliant le point à l'origine.

Les différents modes d'écoulement sont représentés sur la figure n° II-1.

Le rhéomètre utilisé est un rhéomètre rotatif à cône et plan. La substance est cisailée entre deux plans, l'un fixe et l'autre mobile. Nous établissons ainsi des rhéogrammes



caractéristiques des propriétés d'écoulement des matériaux étudiés en faisant varier la contrainte appliquée ou la vitesse angulaire du cône.

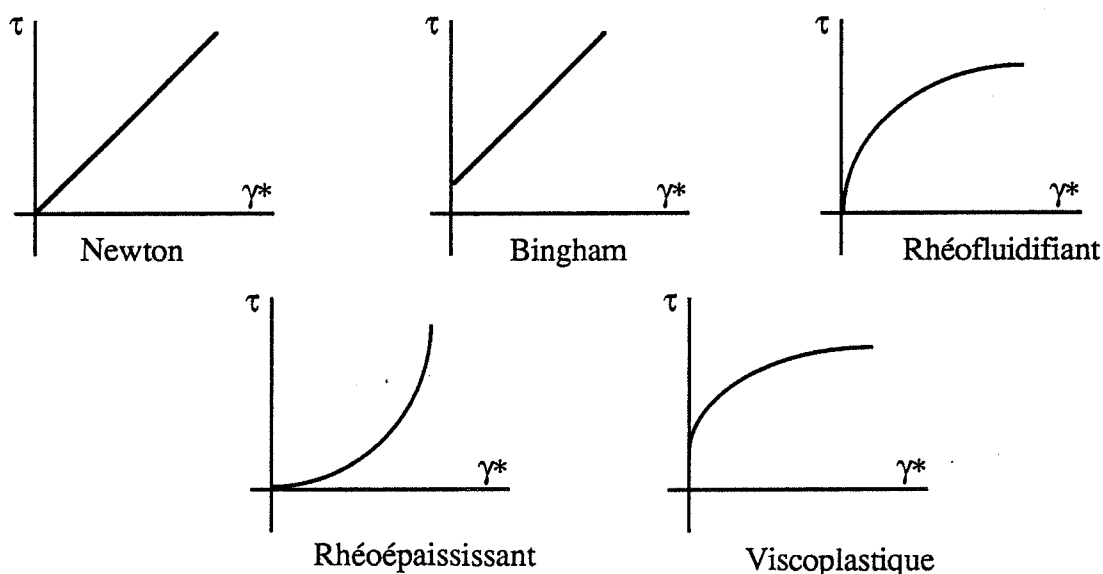


Figure n° II-1 : Rhéogrammes des différents modes d'écoulement.

La substance étudiée est emprisonnée entre un plateau fixe et un cône de révolution (de rayon  $R$ , d'axe de rotation perpendiculaire au plan du plateau) dont les sommets sont théoriquement situés sur le plateau (en fait pour éviter le blocage de la rotation par des particules qui se mettraient entre le cône et le plateau au niveau du sommet. Une troncature est réalisée à la pointe du cône). L'angle  $\alpha$  que fait la génératrice du cône avec le plateau est petit ( $< 5^\circ$ ).

Le cône est mis en rotation par l'action d'un couple  $M$  ce qui lui communique une vitesse de rotation  $\omega$ . Un mouvement laminaire de cisaillement est ainsi induit dans l'échantillon étudié. Celui-ci se décompose alors en couches. Ces couches sont constituées par des cônes de révolution de même sommet et de même axe que le cône solide, animés de vitesses angulaires de rotation différentes, variant continûment de 0 à  $\omega$  (pour la couche en contact avec le cône). A cause du mouvement relatif des couches les unes par rapport aux autres, il apparaît en tout point de l'échantillon une vitesse de cisaillement et une contrainte de cisaillement.

Equations de fonctionnement (figure n° II-2) :

En un point P de la surface du cône situé à la distance r de l'axe, la vitesse du fluide est :  $r\omega$ . En P', projection de P sur le plan, cette vitesse est nulle. Si  $\alpha$  est faible ( $\leq 5^\circ$ ), l'épaisseur PP' s'exprime par  $r\alpha$ .

Le gradient de vitesse entre la couche au contact du mobile et celle au repos est alors :

$$\gamma = \frac{r\omega}{r\alpha} = \frac{\omega}{\alpha}$$

A une vitesse de rotation donnée, cette valeur est constante. Il s'ensuit de la définition de la viscosité que la contrainte de cisaillement est également constante, d'où le couple :

$$M = \int_0^R \int_0^{2\pi} \tau r^2 dr d\varphi = \frac{2\pi}{3} R^3 \tau$$

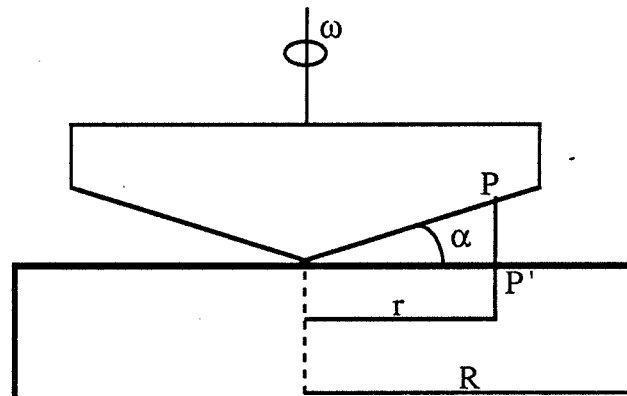


Figure n° II-2 : Principe de mesure du rhéomètre CARRIMED CS100.

Le matériel dont nous avons disposé est un rhéomètre CARRIMED CS100 à contrainte contrôlée (controlled stress). Le cône est fixé à l'extrémité d'un axe entraîné par un moteur à induction, à régulation électronique, équipé d'un palier fluide pour toutes les pièces mobiles de l'instrument.

Un capteur de déplacement angulaire permet de détecter les petits mouvements et les seuils d'écoulement. Un système photoélectrique en association avec un disque

tachymétrique lié à l'axe du moteur fournit un signal proportionnel à la vitesse de rotation pendant les expériences.

Le plateau sur lequel est déposé la suspension est régulé en température (5-60°C) et est monté sur un système d'ascension pneumatique. L'ensemble de l'appareillage est piloté à l'aide d'un programme de contrôle du protocole et d'enregistrement des rhéogrammes.

## II-5 LES MESURES ELECTROPHORETIQUES :

L'immersion d'un solide dans un liquide fait apparaître à sa surface des charges superficielles, qui sont équilibrées par des charges de signe opposé du côté de la solution. Il est intéressant de suivre l'évolution de cette charge en fonction du milieu dans lequel est plongé le solide et de la nature des produits fixés à sa surface.

La répartition des ions en solution peut être représentée par le modèle de Stern (77). On distingue deux zones :

- une couche monomoléculaire compacte, fixe et liée au solide (couche de Helmholtz ou couche de Stern),
- une couche diffuse appelée couche de Gouy (78).

On définit l'état des charges superficielles par la mesure du potentiel zeta, qui représente la valeur du potentiel dans le plan qui sépare la couche fixe de la couche mobile. Ce potentiel est calculé à l'aide, entre autres, de l'équation d'Helmholtz -Smoluschowski (79). Elle fait appel à la notion de mobilité électrophorétique, déterminée par la mesure de la vitesse de déplacement d'une particule (V) soumise à un champ électrique (E) (principe de l'électrophorèse).

$$\zeta = \frac{M_e \mu}{\epsilon}$$

$M_e$  : mobilité électrophorétique =  $V/E$  ( $m^2.s^{-1}.V^{-1}$ ),

V : vitesse de déplacement de la particule ( $m.s^{-1}$ ),

E : champ électrique ( $V.m^{-1}$ ),

$\mu$  : viscosité ( $N.m^{-2}.s$ ): pour l'eau =  $10^{-6}$ ,

$\epsilon$  : constante diélectrique du milieu.

Nous avons utilisé un électrophorémètre de type RANK BROTHER (particule micro-electrophoresis apparatus Marx II), dont le principe est basé sur un chronométrage de la vitesse de déplacement des particules. La solution à étudier est introduite dans la cellule, puis soumise à un champ électrique. Le mouvement des particules est visualisé à l'aide d'une caméra placée à proximité de la cellule. La détermination de la mobilité des particules est réalisée en faisant intervenir un goniomètre tournant, dont la vitesse de rotation est fixée de façon à donner l'impression d'une immobilité des particules. La valeur de la vitesse de rotation nous donne alors la valeur de la vitesse de déplacement des particules.

La mobilité a été déterminée sur des suspensions, obtenues par dilution des suspensions de broyage. Le champ appliqué était de 10 volts.

## II-6 LA CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES MATERIAUX :

### II-6-1 Le pycnomètre à Hélium :

La densité des produits peut être modifiée lors d'un traitement de broyage. Nous en avons suivi l'évolution à l'aide du pycnomètre à hélium. Cet appareil permet une détermination rapide des volumes spécifiques, d'échantillons solides ou pulvérulents, par mesure de la réduction de volume provoquée par la présence de l'échantillon.

Le gaz utilisé est de l'hélium, qui pénètre dans les plus petits pores et dans les irrégularités de surface. Par différence de pression, on déduit le volume spécifique de l'échantillon, connaissant sa masse, on peut déterminer la masse volumique des grains.

$$V_{\text{échantillon}} = V_{\text{cellule}} - \frac{V_{\text{experimental}}}{\left(\frac{P_1}{P_2} - 1\right)}$$

$V_{\text{cellule}}$ , et  $V_{\text{experimental}}$  : volumes définis en fonction de la cellule utilisée.

$P_1$  et  $P_2$  : respectivement pression d'introduction et d'équilibre (Psi).

### II-6-2 L'analyse par diffraction X :

La diffractométrie permet de mesurer les distances interréticulaires à partir de la mesure des angles selon la loi de Bragg. La connaissance de ces distances permet ensuite de déterminer le type de réseau cristallin étudié et de connaître les phases en présence. L'appareillage Philips comprend un générateur de rayons X (tube cuivre  $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ), un goniomètre portant l'échantillon est muni d'un détecteur, suivi d'une électronique de

comptage, le tout est piloté par un microprocesseur et géré par un ordinateur PDP 11-24, qui permet la détermination automatique des phases présentes.

Expression de la loi de BRAGG :

$$2d \sin\theta = n \lambda$$

avec  $\lambda$ : longueur d'onde du tube émetteur,  
d : distance interréticulaire,  
 $\theta$  : angle de diffraction.

### II-6-3 L'analyse thermique :

L'analyse thermique est le terme générique pour les méthodes qui mesurent les propriétés physiques et chimiques d'une substance, en fonction du temps et de la température, l'échantillon étant soumis à un programme de température contrôlé. L'analyse thermique fournit donc des informations intéressantes sur les effets engendrés par le traitement subi par le produit étudié. Le type d'information recueilli est fonction de la technique utilisée :

- l'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de suivre les variations de masse d'un échantillon telles que les décompositions, les oxydations, les réductions...

- l'analyse thermique différentielle (ATD) enregistre les différences de température entre la substance et la référence et donne une information qualitative sur la nature des réactions dont la substance est le siège (décomposition, transitions de phase, changement d'état...).

Nous avons utilisé un appareil SETARAM TGDTA92, qui permet de réaliser simultanément les analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles (ATG, ATD). En raison de l'étendue des programmes de montée et de descente en température, il est possible de moduler les vitesses afin d'améliorer la qualité des signaux enregistrés. La température maximale de travail est de 1600°C (l'élément chauffant est un résistor en graphite) et on peut travailler sous atmosphère contrôlée. L'ensemble est piloté par un ordinateur, qui permet de stocker et de traiter les données .

Les mesures ATD-ATG ont été effectuées sous balayage d'air. Le poids de l'échantillon est de 50 mg et la vitesse de chauffe de 10°C/mn.

#### II-6-4 L'analyse Infra Rouge (I.R.) :

L'évolution de l'étude de désordre ou d'amorphisation peut être suivie à l'aide d'un spectre Infra Rouge, qui est une méthode d'analyse structurale qui révèle la nature des liaisons entre les atomes dans une molécule.

Nous avons utilisé le spectromètre NICOLET 510 FTIR (réflexion diffuse), qui est un spectromètre à transformée de FOURIER, basé sur l'utilisation d'un interféromètre de MICHELSON, qui permet d'obtenir un interférogramme correspondant à la figure d'interférence entre deux faisceaux. La transformée de Fourier permet de remonter au spectre I.R. classique. Le grand intérêt de cette méthode est sa grande rapidité (quelques dixièmes de seconde). La source du spectromètre est composée d'un bâtonnet de SiC, qui émet un rayonnement IR de gamme spectrale :  $6500\text{ cm}^{-1}$ ,  $50\text{ cm}^{-1}$ .

L'analyse a été réalisée sur des pastilles d'un mélange de dolomie (1mg) et de KBr (20mg), soumis à une pression de 15 tonnes.

#### **II-7 LES MATERIAUX ETUDIES :**

Les deux produits que nous avons examinés au cours de cette étude sont issus de l'exploitation de dolomie, située à Axat (Pyrénéenne de Charges Minérales). Le DRB8/25 et le C200 sont obtenus à deux niveaux différents de la chaîne de broyage (figure n° II-6). Après passage au concasseur (0-30mm) le produit le moins blanc est acheminé dans un broyeur sécheur à marteaux, la fraction inférieure à  $400\mu\text{m}$  est récupérée, sélectionnée et on obtient le C200, ses utilisations essentielles sont les revêtements de sol ou produit agricole. Le produit le plus blanc suit une chaîne parallèle où il est soumis au broyage dans un broyeur sécheur à marteaux, la partie  $200\text{-}600\mu\text{m}$  est récupérée et traverse un broyeur à boulets puis sélectionnée. La fraction  $0\text{-}45\mu\text{m}$  est soumise à diverses sélections, la fraction  $10\text{-}45\mu\text{m}$  constitue le DRB8/25.

Les caractéristiques granulométriques sont présentées dans le tableau ci-après ainsi que sur les figures II-3 et II-4 (les surfaces spécifiques ont été déterminées à l'azote). L'analyse chimique de ces deux produits montre que ce carbonate contient peu d'impuretés ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,01\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,02\%$ ). Ce matériau est constitué d'un mélange de dolomie et de calcite, comme le montre les diffractogrammes représentés sur la figure n° II-5.

REFERENCES	d50	d10	d25	d75	d90	Surf.BET
DRB8/25	$16,7\mu$	$6,5\mu$	$11,9\mu$	$22,5\mu$	$29,0\mu$	$0,54\text{ m}^2/\text{g}$
C200	$23,7\mu$	$3,7\mu$	$10,8\mu$	$46,4\mu$	$96,0\mu$	$0,27\text{ m}^2/\text{g}$

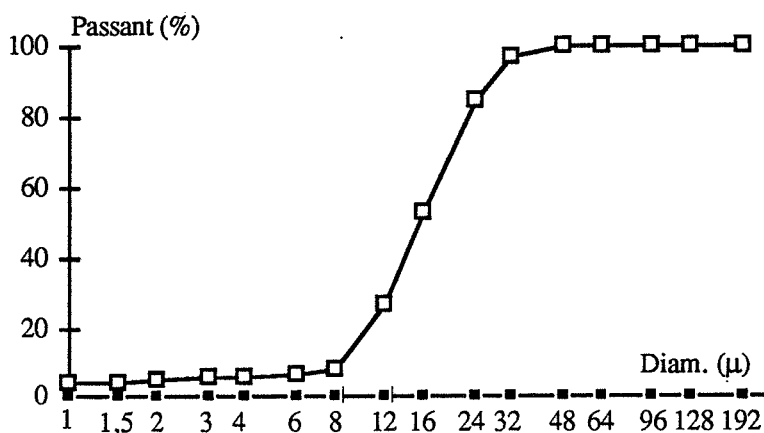


Figure II-3 : Répartition granulométrique de la dolomie DRB8/25.

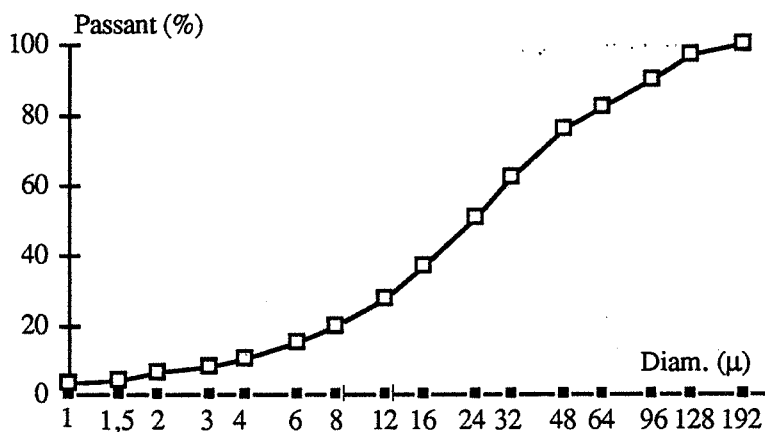


Figure II-4 : Répartition granulométrique de la dolomie C200.

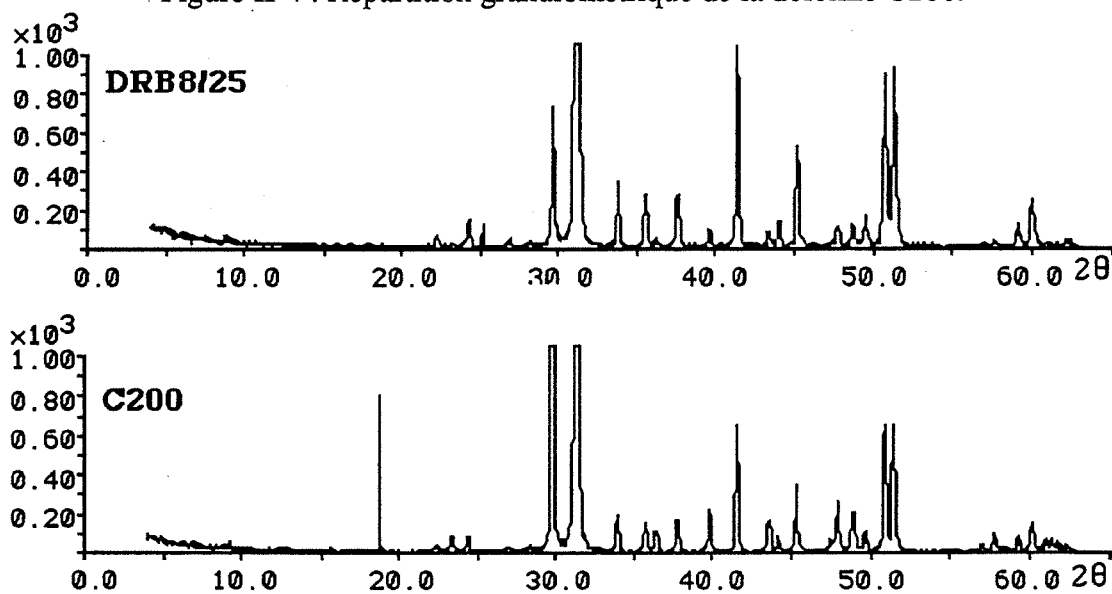


Figure II-5 : Spectres de diffraction X des deux produits étudiés (DRB8/25 et C200).

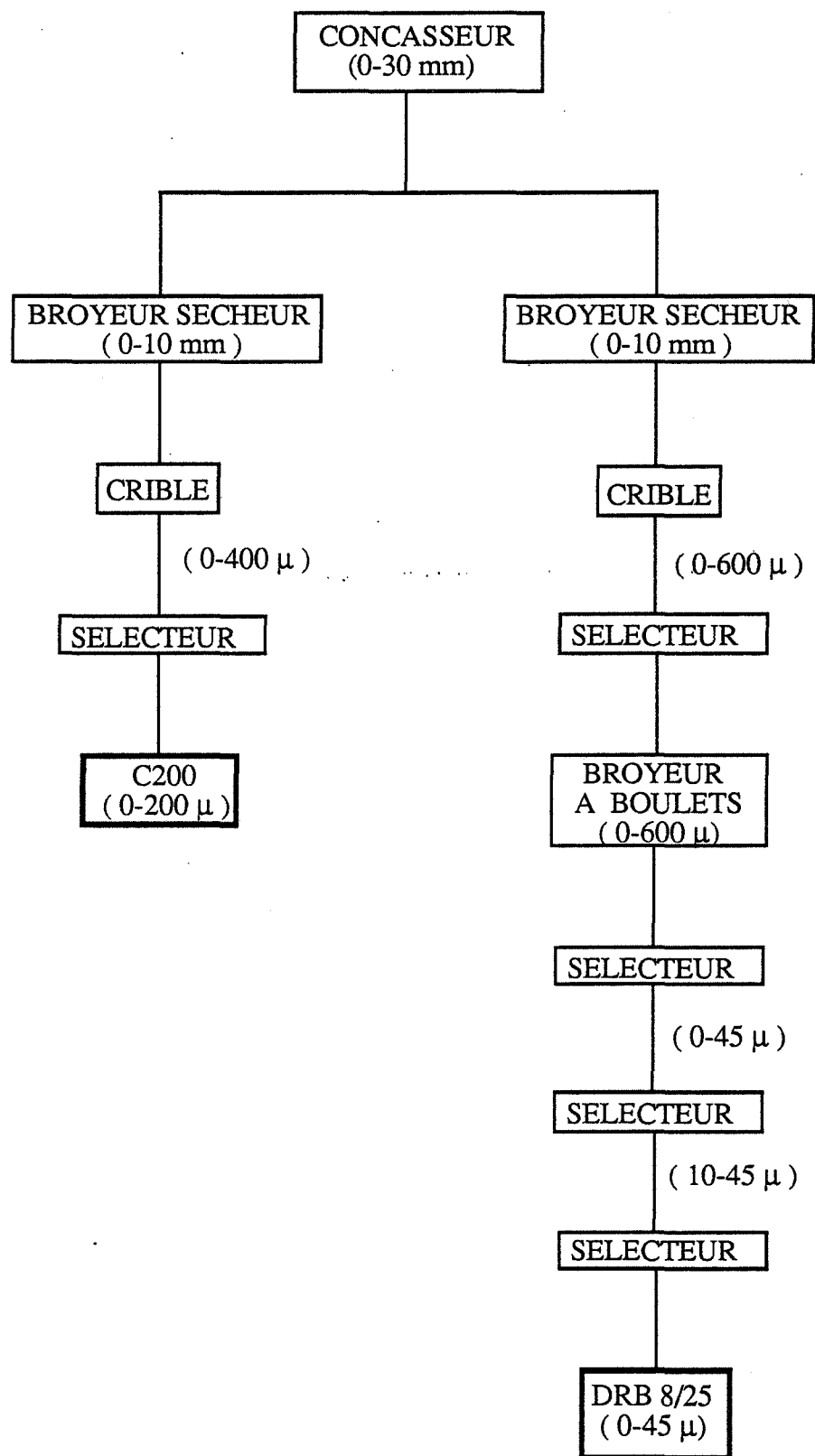


Figure n° II-6 : Schéma de l'installation de broyage de la dolomie PCM.





# LE BROYAGE PAR VOIE HUMIDE



## LE BROYAGE PAR VOIE HUMIDE

L'étude du broyage par voie humide de dolomie, présentée dans ce chapitre comprend quatre parties. Au cours de la première, nous avons réalisé une étude du broyeur à circulation forcée, qui nous conduira à une hiérarchisation des paramètres de broyage, puis nous nous sommes intéressés à la modélisation du broyeur en faisant appel tout d'abord à la méthode des bilans de population, puis en utilisant les notions de modélisation des réacteurs chimiques.

Ce travail sur le broyage par voie humide nous a amenés à nous intéresser aux agents dispersants. L'utilisation de tels produits durant le broyage est très répandue (69,71,72). D'après les auteurs, l'action des dispersants sur le broyage se fait selon deux voies : ils permettent de maintenir une vitesse de broyage élevée, et ils agissent sur l'efficacité de broyage (production de produits plus fins). Ils sont utilisés aussi pour favoriser les deux effets et obtenir des suspensions fortement chargées.

Au cours de la seconde partie, nous avons analysé la nature du dispersant sur le broyage, dans la troisième nous avons suivi l'effet du taux de solide et du dispersant sur le broyage par voie humide. La dernière est consacrée au suivi de l'effet du broyage humide sur les caractéristiques physicochimiques de la dolomie.

## A - PARAMETRISATION DU BROYEUR RSK LAB 10-25 - ETUDE CINETIQUE DU BROYAGE .

### I DESCRIPTION DU BROYEUR MATTER PARTNER RSK LAB 10-25 :

#### I-1 Caractéristiques techniques :

Nous avons réalisé nos travaux avec le broyeur RSK LAB 10-25 de MATTER PARTNER. Ce broyeur est un modèle moyen de la gamme proposée et peut être utilisé dans l'industrie.

L'ensemble du dispositif est représenté sur la figure III-1. Il comporte :

- 1- Deux récipients à double paroi, munis d'agitateurs à air comprimé, où sont préparées et recueillies les pulpes.
- 2- Une pompe périlstatique qui permet l'alimentation du broyeur.
- 3- Le corps du broyeur constitué du rotor et du stator est refroidi par circulation d'eau. On peut même parler d'un broyeur isotherme.
- 4- Le moteur et l'alimentation électrique du broyeur.

Les caractéristiques techniques du broyeur sont regroupées dans le tableau III-1.

La charge broyante est composée de billes de zircone-silice dont la granulométrie peut varier de 0,5 à 2 mm (fournie par la société SEPR).

La granulométrie d'entrée ne doit pas excéder 100  $\mu$ , on utilise préférentiellement des produits ayant une granulométrie comprise entre 20 et 60  $\mu$ .

DIAMETRE DU ROTOR	112mm
DIAMETRE DU STATOR	100mm
LONGUEUR DU ROTOR	250mm
VOLUME EFFECTIF DU BROYEUR	500ml
DEBIT	5-30 l/h
VITESSE PERIPHERIQUE DU ROTOR	400-4000 t/mn
FENTE ANNULAIRE	6 mm
POIDS DU BROYEUR	70 Kg

Tableau III-1: Caractéristiques techniques du broyeur MATTER PARTNER.

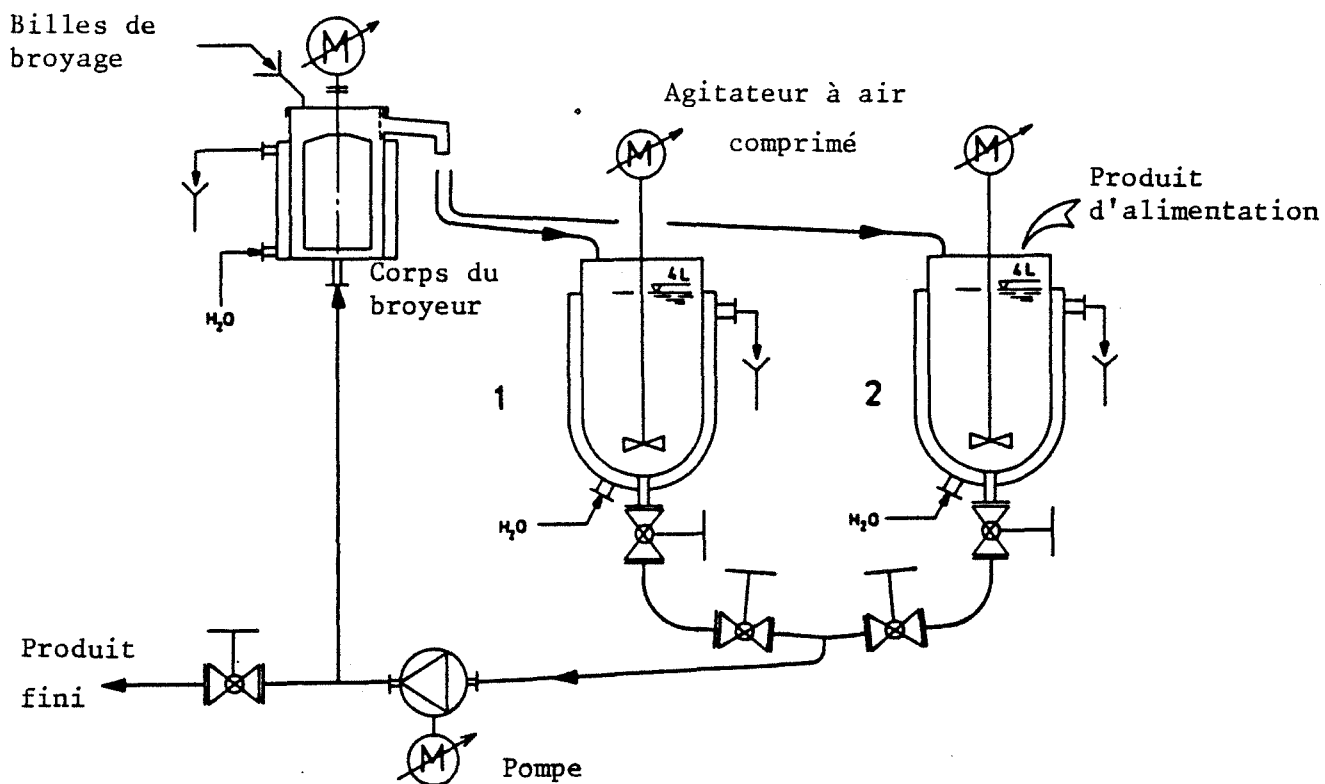


Figure n° III-1 : Ensemble du dispositif de broyage par voie humide.

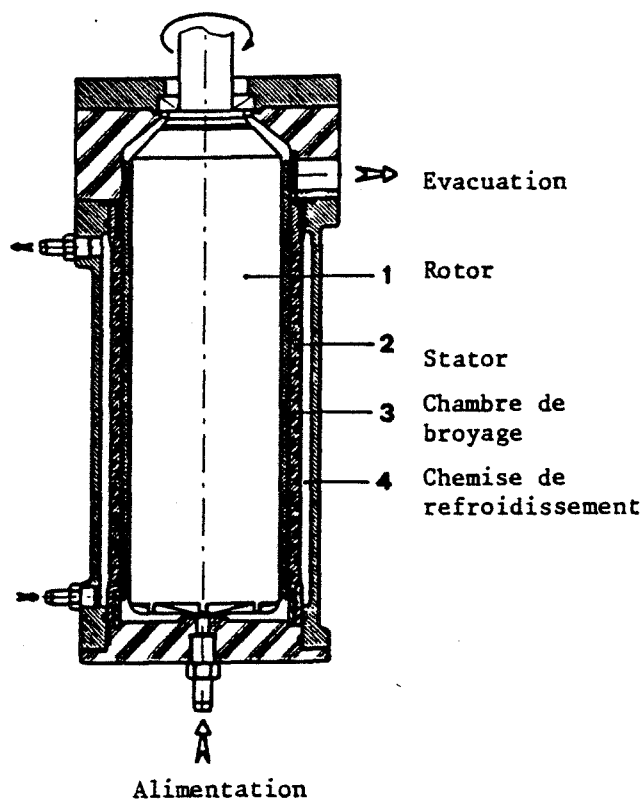


Figure n° III-2 : Le corps du broyeur RSK LAB10-25.

## I-2 Principe de fonctionnement :

On réalise d'abord la suspension liquide-solide dans un des deux récipients (figure n° III-1 et n° III-2). On l'achemine ensuite grâce à la pompe périlstatique vers le broyeur, où elle occupe l'espace libre entre le stator et le rotor, là elle est soumise au broyage sous l'action conjuguée de la rotation du broyeur et de la charge broyante.

La charge broyante est introduite lors du premier broyage, au cours de l'alimentation en pulpe du broyeur. Le produit est récupéré en surverse du broyeur, à travers un tamis qui retient au passage les billes. Il est stocké dans le deuxième récipient, où il est maintenu en suspension grâce à l'action de l'agitateur à air comprimé. Une fois que toute la suspension du premier vase a été soumise au broyage, on peut effectuer un autre cycle.

L'élévation de la température à l'intérieur du broyeur est à surveiller, pour ce faire le stator et les vases sont réfrigérés en permanence. Cependant si la température vient à dépasser 70°C à la sortie du broyeur, il convient de modifier le débit de la pulpe, au risque de dégrader très rapidement le revêtement intérieur du broyeur.

Le revêtement du stator le plus couramment utilisé est en polyuréthane. Il limite tout de même les possibilités d'utilisation du broyeur. Lorsque l'on souhaite travailler dans des conditions exigeantes (rotation du broyeur > 1500 t/mn) il est conseillé de mettre en place un stator en alumine qui présente des résistances à l'usure plus importantes.

## **II PARAMETRISATION DU BROEUR RSK LAB 10-25 :**

### II-1 La démarche expérimentale :

#### II-1-1 La méthodologie utilisée :

Pour déterminer l'importance des divers paramètres, nous avons fait appel aux méthodes statistiques. Les méthodes les plus courantes permettent soit de classer les tests réalisés, en donnant une signification aux données (test de Tukey, écart type, ...), soit d'acquies de façon rigoureuse les données (carré latin, grécolatin...). L'analyse factorielle permet de réaliser les deux opérations simultanément. La qualité des informations recueillies est due à une structuration de l'expérimentation, basée sur une comparaison de deux niveaux concernant un seul paramètre, on définit un plan d'expériences de  $2^n$  essais,  $n$  étant le nombre de paramètres étudiés. Une valeur élevée de  $n$  entraînerait un nombre considérable d'expériences. En règle générale on limite le nombre de traitements en éliminant les interactions du second ordre et d'un ordre supérieur qui sont difficilement exploitables.

On aboutit alors à des plans qui comprennent un nombre d'essais variant entre 16 et 32.

Pour faciliter l'acquisition et le traitement des informations, nous utiliserons la notation de YATES, qui est une codification des essais et qui offre également une présentation originale des résultats. Pour illustrer cette codification, considérons une expérience à deux facteurs: A et B,

Chaque facteur sera symbolisé par une minuscule    A ---- a

B ---- b

- ainsi:
- (1) correspond au traitement où tous les paramètres seront à leur valeur la plus faible.
  - a : l'expérience où A sera à son niveau le plus haut et B à son niveau le plus bas.
  - ab : traitement où A et B prennent leur valeur la plus forte simultanément.

L'analyse des informations ainsi collectées peut être réalisée suivant deux voies. On applique aux résultats les tests élémentaires ou plus sélectifs ou on utilise l'analyse des expériences factorielles de YATES.

Yates utilise la codification définie ainsi que le plan qui en découle pour exploiter les données. Il en déduit les effets moyens des principaux facteurs et de leurs interactions. Cette analyse se réalise en effectuant des comparaisons entre les différentes expériences où interviennent les paramètres étudiés.

#### II-1-2 Inventaire des paramètres étudiés :

L'inventaire que nous avons réalisé, nous a amenés à établir une liste de sept paramètres, influençant le broyage, que l'on peut répartir en deux groupes.

Le premier est constitué des paramètres liés directement au broyeur :

- le volume de charge broyante,
- la granulométrie de la charge broyante,
- le débit d'alimentation de la suspension,
- la vitesse de rotation du broyeur,
- le nombres de cycles de broyage.

Le deuxième regroupe les paramètres liés au produit étudié :

- la granulométrie du produit,
- la densité de la pulpe (% de solide par rapport au liquide).



Pour ce travail, où nous nous intéressons à la caractérisation du broyeur et à la hiérarchisation des paramètres, nous nous limiterons à l'étude d'une seule catégorie de produit, le DRB8/25. Nous n'avons pas souhaité faire varier la granulométrie de la charge broyante, nous avons utilisé uniquement la charge broyante standard constituée de billes de zircone-silice de diamètre compris entre 0,8 et 1,2 millimètres.

Une fois la liste des paramètres établie, il convient de définir les différents niveaux, auxquels vont être étudiés les paramètres. On doit s'appliquer à choisir des valeurs qui permettront de balayer le plus grand domaine possible, tout en respectant certaines contraintes, notamment pour le volume de charge broyante et la densité de pulpe que l'on ne peut pas trop réduire. Les valeurs choisies sont regroupées dans le tableau III-2.

- La densité de la suspension de 55% à 65%. Ces valeurs peuvent paraître élevées, mais elles permettront de bien apprécier la réaction du broyeur pour la suite de l'étude où nous souhaitons augmenter le pourcentage de solide.

- Le débit de la pompe de 5,5l/h à 28l/h.

- La rotation du broyeur de 400t/mn à 1500t/mn, limite supérieure pour l'utilisation du stator en polyuréthane.

- Le nombre de cycles de 2 à 5. Un nombre plus élevé ne présenterait pas d'intérêt économique.

- La charge broyante a été fixée successivement à 7/10 du volume effectif du broyeur (350ml) et 9/10 du volume (450 ml).

Nous avons choisi de nous restreindre aux interactions du 1<sup>er</sup> ordre (mise en relation de 2 paramètres), ce qui limite le nombre d'expériences à 16 essais, le plan d'expérience détaillé est présenté dans le tableau III-3 .

## II-2 Présentation des résultats :

Sur les produits obtenus, lors de cette étude, nous avons réalisé des analyses granulométriques, des mesures de densité, de surface spécifique.

Les analyses granulométriques ont été obtenues en utilisant le granulomètre HORIBA CAPA300, pour chaque produit nous avons effectué deux analyses, une par sédimentation qui couvre la zone 50-4  $\mu$  et l'autre par centrifugation qui couvre la tranche comprise entre 4 et 0  $\mu$ , le tricitrate de potassium est le dispersant utilisé au cours de ces analyses.

PARAMETRES	CODE	VALEURS ETUDIEES
Densité de la pulpe	A	55 - 65 %
Débit d'alimentation	B	5,5 - 28 l/h
Rotation du broyeur	C	400 - 1500 t/mn
Nombre de cycles	D	2 - 5
Charge broyante	E	7/10 - 9/10

Tableau III-2 : Valeurs des divers paramètres choisis pour la caractérisation du broyeur.

REFERENCES ESSAI	A(%)	B(l/h)	C(t/mn)	D	E(ml)
1	55	5,5	400	2	350
A	65	5,5	400	2	350
B	55	28	400	2	350
AB	65	28	400	2	350
C	55	5,5	1500	2	350
AC	65	5,5	1500	2	350
BC	55	28	1500	2	350
D	55	5,5	400	5	350
AD	65	5,5	400	5	350
BD	55	28	400	5	350
CD	55	5,5	1500	5	350
E	55	5,5	400	2	450
AE	65	5,5	400	2	450
BE	55	28	400	2	450
CE	55	5,5	1500	2	450
DE	55	5,5	1500	5	450

Tableau III-3 : Plan d'expérience Détaillé.

Les caractéristiques granulométriques des différents produits sont reportées dans le tableau III-4, nous avons mentionné :

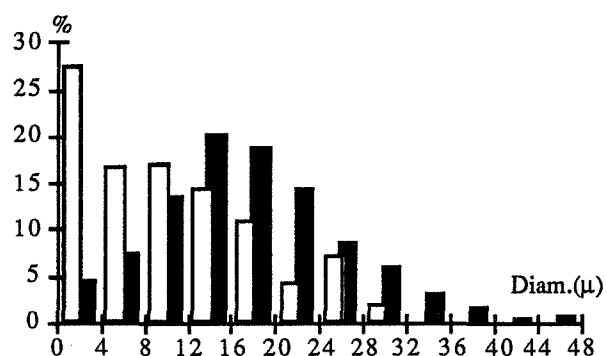
- le diamètre médian ( $d_{50}$ ) qui correspond à 50% de produit sur la courbe cumulée,
- la valeur ( $d_{90} - d_{10}$ ) qui traduit l'étalement de la courbe obtenue,
- les pourcentages des fractions inférieures à 4 et  $2\mu$ , pour mettre en évidence l'efficacité du broyeur.

Une première lecture de ce tableau permet d'apprécier les potentialités du broyeur RSK LAB10-25. Nous voyons que la conjugaison des paramètres permet d'atteindre des taux de réduction de 10 (par rapport au produit de départ) avec une granulométrie très resserrée.

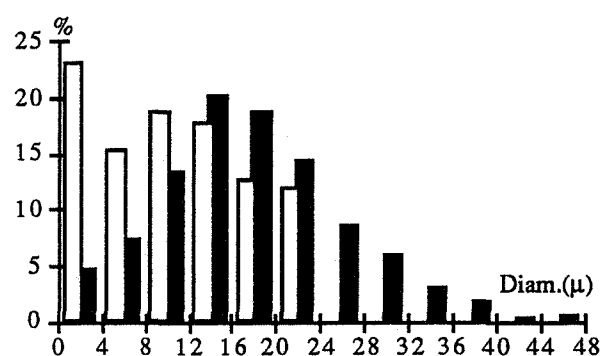
ESSAIS	$d_{50}(\mu)$	$d_{90}-d_{10}$ ( $\mu$ )	% <4 $\mu$	% <2 $\mu$	EFFET MOYEN
(1)	9,3	21,0	27,7	11,2	/
a	10,5	18,8	23,1	11,8	<b>0,7</b>
b	14,1	19,3	6,8	3,7	<b>5,5</b>
ab	14,2	18,3	6,5	4,1	-0,5
c	1,6	2,5	98,5	63,4	<b>-3,7</b>
ac	2,4	5,0	86,1	38,3	-0,2
bc	10,0	16,0	18,2	8,2	1,7
d	3,2	6,8	60,3	31,5	<b>-2,6</b>
ad	2,5	8,4	80,7	42,7	-0,9
bd	14,5	24,4	9,4	5,1	3,2
cd*	1,6	2,5	98,5	63,4	/
e	4,3	9,7	48	24,4	<b>-0,7</b>
ae	10,2	20,0	23,1	11,7	2,3
be	14,3	19,2	7,5	4,0	2,6
ce	2,2	3,1	90,3	43,6	2,8
de	1,8	2,6	100	57,6	1,8
DRB8/25	16,8	22,5	4,7	2,6	/

(\*) l'essai cd a été arrêté au bout du deuxième cycle.

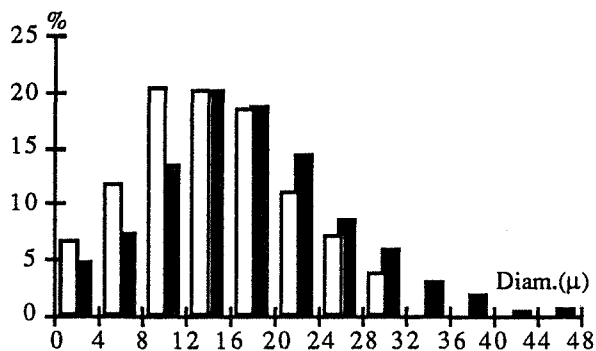
Tableau III-4 : Analyses granulométriques et effets des paramètres principaux.



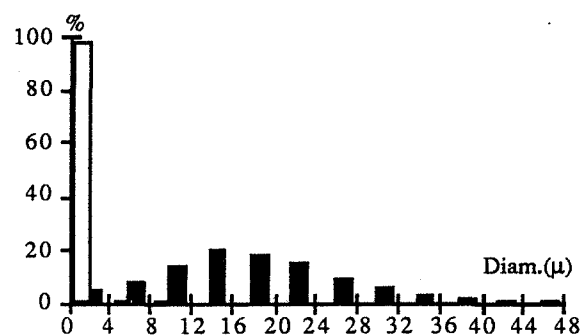
ESSAI I



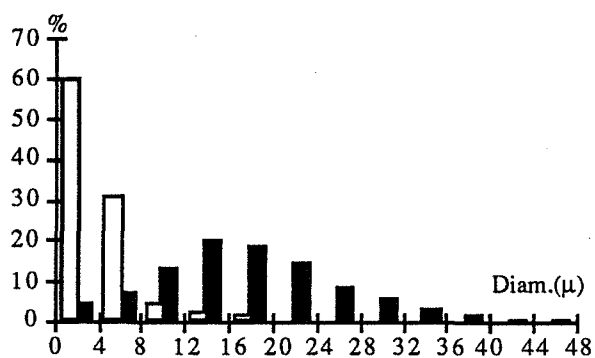
ESSAI A



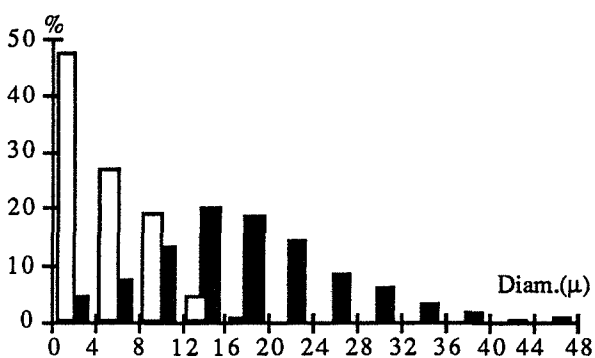
ESSAI B



ESSAI C



ESSAI D



ESSAI E

Figure n° III-3 : Effet des paramètres principaux sur la granulométrie. Comparaison avec la granulometrie du DRB8/25.

La lecture de ce tableau amène quelques commentaires, on remarque immédiatement que certains essais possèdent la même répartition granulométrique, c'est le cas notamment des essais C, CD. La seule différence dans la notation est le nombre de cycles qui varie de 2 à 5 pour chaque essai. La rotation du broyeur est à son maximum et le débit d'alimentation à son minimum. Si au cours de l'essai C nous avons pu mener l'expérience complète, c'est à dire réaliser 2 cycles, l'écoulement de la pulpe était très discontinu à la sortie du broyeur. La poursuite de l'essai aurait entraîné un colmatage du tamis et un débordement de la suspension, ce qui explique l'arrêt de l'essai CD au bout du deuxième cycle.

Nous avons confirmé les observations recueillies lors des analyses granulométriques (figure n° III-3), en suivant l'évolution d'autres caractéristiques physicochimiques des produits broyés. Les résultats relatifs à la variation de densité, obtenus avec le pycnomètre à hélium, montrent que le broyage est sans influence sur cette propriété. Les variations observées ne peuvent pas être reliées à un quelconque effet de broyage, mais plutôt à l'effet du séchage qui favorise la réagglomération.

REFERENCES	Surf B.E.T. (m <sup>2</sup> /g)
DRB8/25	0,54
ESSAI I	1,61
ESSAI A	1,03
ESSAI B	0,79
ESSAI C	5,42
ESSAI D	2,65
ESSAI E	2,38

Tableau III-5 : Effet des paramètres principaux sur la surface BET.

L'évolution de la surface spécifique corrobore le classement précédemment obtenu. L'augmentation de la surface peut atteindre un facteur de 10 pour l'essai C (tableau n° III-5).

## II-2-1 Etude statistique des résultats :

L'importance de chaque paramètre et des interactions est reportée dans le tableau III-4 . Un signe négatif devant l'effet signifie que la réduction granulométrique obtenue est plus importante que celle de l'essai I (essai où tous les paramètres sont à leur plus bas niveau.).

Une analyse préliminaire permet de classer les paramètres selon les deux groupes suivants :

### - Les paramètres qui favorisent l'action de broyage :

- rotation du broyeur,
- nombre de cycles,
- charge broyante.

### - Les paramètres défavorables pour le broyage :

- débit d'alimentation (augmentation),
- densité de la pulpe (augmentation).

#### a - La Rotation du broyeur (C) :

Ce paramètre représente 50% des effets positifs. La comparaison réalisée entre le DRB8/25 et l'essai C (Figure n° III-5) met en évidence l'importance de ce paramètre puisque 98% du produit se trouve inférieur à 4  $\mu$ . Le rapport de réduction calculé est de 0,10 (pour le  $d_{50}$ ).

La comparaison granulométrique entre les deux essais C et I (figure n° III-4) montre que si l'essai I favorise une simple translation, l'essai C modifie totalement la courbe de répartition.

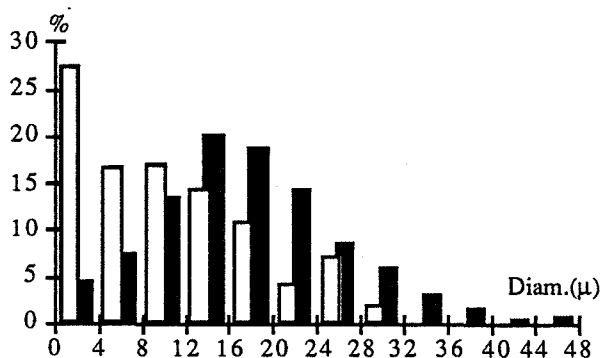


Figure n° III-4 : Granulométrie de l'essai I.

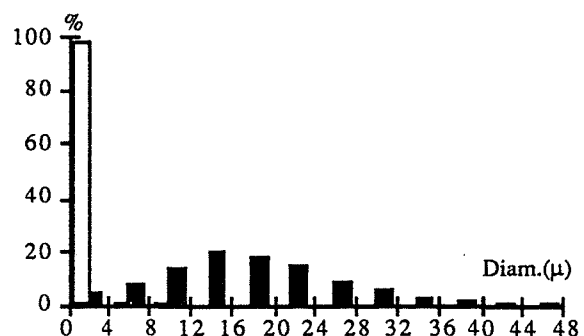


Figure n° III-5 : Granulométrie de l'essai C.

Les répartitions granulométriques des essais faisant appel à deux paramètres sont représentées sur la figure n°III-6. Les résultats des essais C et CD sont superposés. Nous ne voyons apparaître sur le graphe que l'essai CD.

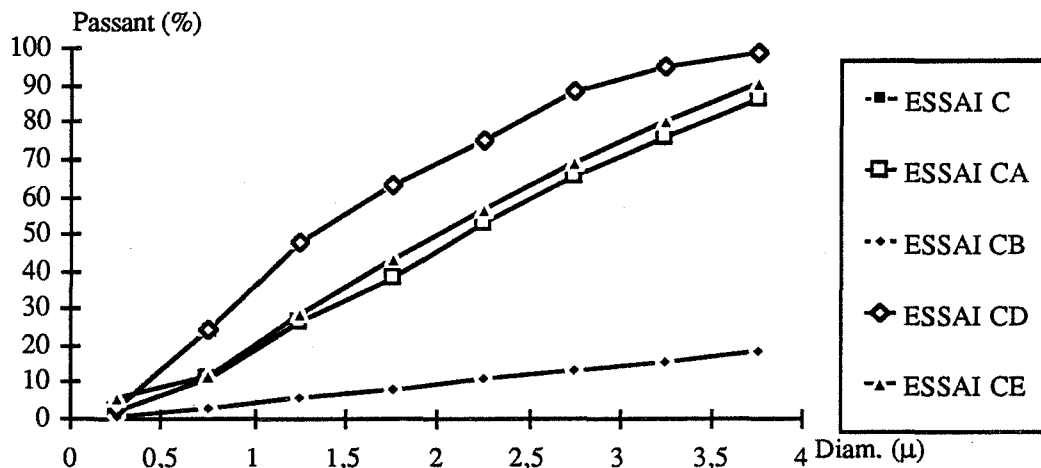


Figure n° III-6 : Evolution granulométrique des essais à deux paramètres faisant intervenir la rotation du broyeur (C).

Le pourcentage  $<4\mu$  oscille entre 85 et 98% (figure n° III-6). Le test CB est le seul à présenter une granulométrie plus grossière que celle de l'essai I. Cet essai met en évidence l'importance du temps de séjour des particules sur le rendement du broyage. En effet ce broyage résulte de la conjugaison d'un fort taux de cisaillement (paramètre C) et d'un débit d'alimentation élevé (paramètre B), les produits ne subissent pas l'effet du cisaillement.

L'essai C ou CD est le plus efficace. La densité de pulpe (A), la charge broyante (E) et le nombre de cycles (D) jouent un rôle faiblement négatif.

#### b - Le nombre de cycles (D) :

L'étude comparative avec le produit de départ (figure n° III-8) aboutit aux mêmes conclusions que pour l'essai C. Nous avons une disparition complète des tranches supérieures au profit de la formation d'ultrafines, le pourcentage inférieur à  $4\mu$  est de 60%. Le broyage est tout de même ménagé par rapport à l'essai C.

La réduction granulométrique observée est plus importante que celle de l'essai I (figure n° III-7). Ceci est du à une augmentation du temps de séjour, qui est 2,5 fois plus grand.

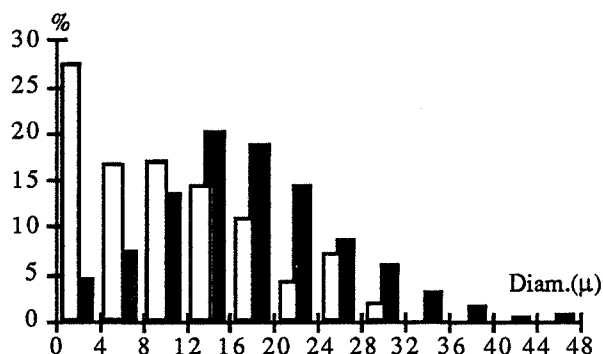


Figure n° III-7 : Granulométrie de l'essai I.

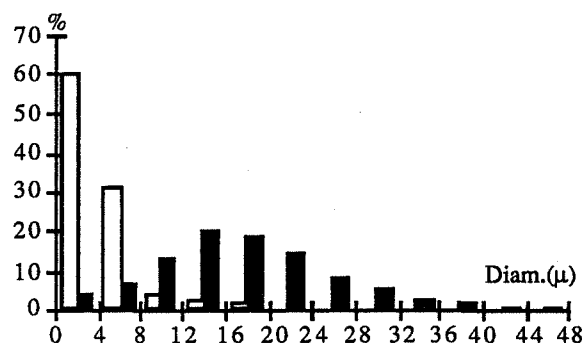


Figure n° III-8 : Granulométrie de l'essai D.

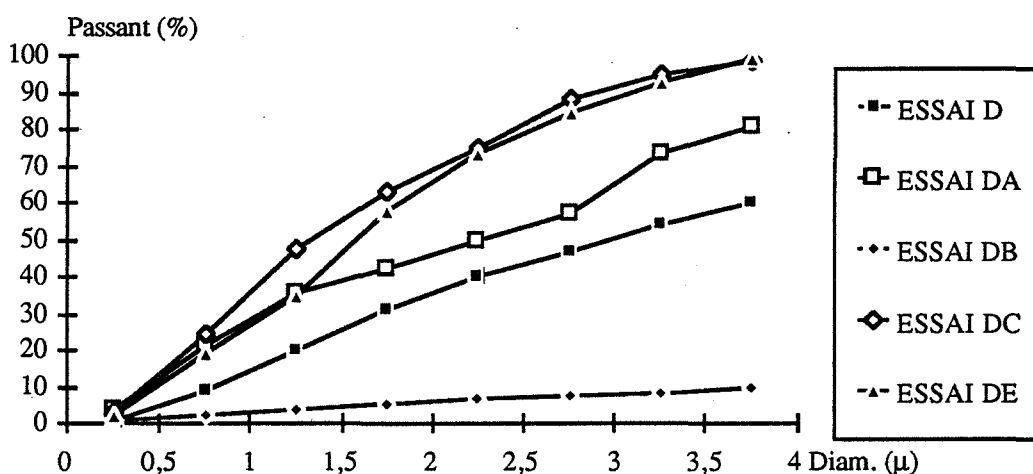


Figure n° III-9 : Evolution granulométrique des essais à deux paramètres faisant intervenir le nombre de cycles (D).

Les résultats obtenus lors des essais à deux paramètres amènent diverses observations (figure n° III-9). Hormis l'essai DC qui est le même que l'essai C. On peut noter que l'essai DE (nombre de cycles, charge broyante) est le plus efficace, grâce à la combinaison du temps de séjour et l'augmentation de la probabilité de broyage. L'essai DA (nombre de cycles, teneur en dolomie) est caractérisé par une répartition plus favorable que l'essai D. Cette observation peut être attribuée à une augmentation de la probabilité de broyage, grâce à l'effet de compacité dû à l'épaississement. L'essai DB (nombre de cycles, débit d'alimentation) montre l'importance du temps de séjour réduit par le débit d'alimentation.



c - La charge broyante (E) :

L'effet de la charge broyante sur le broyage est positif. Il est le résultat d'un empilement plus compact des corps broyants. Nous retrouvons cet effet lors de la comparaison avec le DRB8/25 et l'essai I (figure n° III-10 et n° III-11). Le déplacement vers des granulométries plus fines est moins marqué que pour les deux paramètres précédents. La fraction inférieure à  $4\mu$  est divisée par deux par rapport à l'essai C.

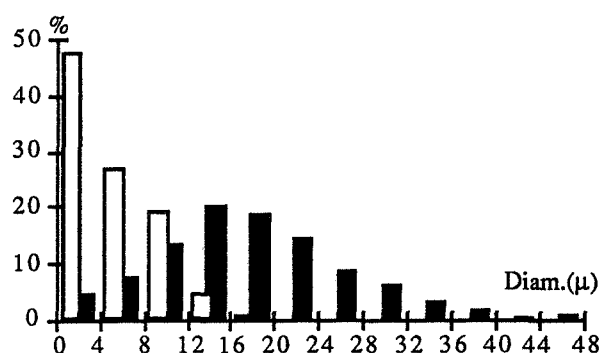
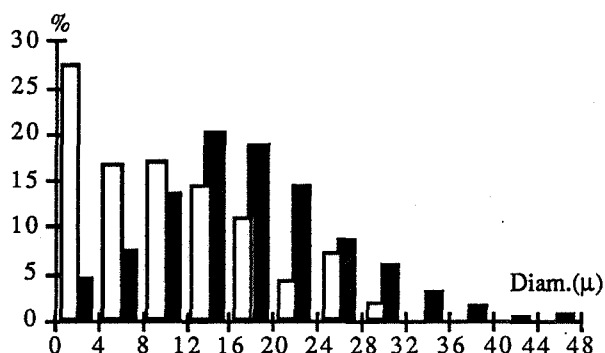


Figure n° III-10 : Granulométrie de l'essai I. Figure n° III-11 : Granulométrie de l'essai E.

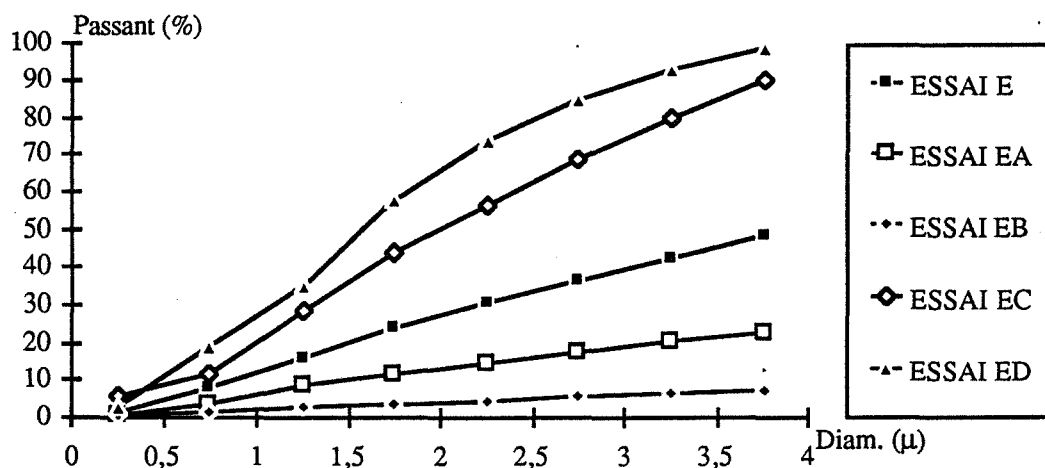


Figure n° III-12 : Evolution granulométrique des essais à deux paramètres faisant intervenir le volume de charge broyante (E).

La répartition granulométrique des essais faisant intervenir deux paramètres est représentée sur la figure n° III-12. L'effet positif observé lors de la comparaison avec l'essai I est moins marqué. L'essai le plus efficace est le test ED, qui met en jeu des temps de séjour élevés. L'essai le moins efficace est l'essai EB, caractérisé par une granulométrie plus grossière que l'essai I, en raison d'un débit d'alimentation élevé.

d - La densité de la pulpe (A) :

Ce paramètre entraîne un simple déplacement de la courbe granulométrique par rapport au produit de départ (figure n° III-14). Nous avons essentiellement une disparition des grosses particules, qui tronque la courbe de répartition.

L'augmentation de la teneur en dolomie se traduit par une efficacité légèrement supérieure en comparaison avec l'essai I (figure n° III-13). L'augmentation de la population soumise au broyage, contribue à élever les pourcentages pondéraux des classes granulométriques moyennes et à limiter le pourcentage des fines.

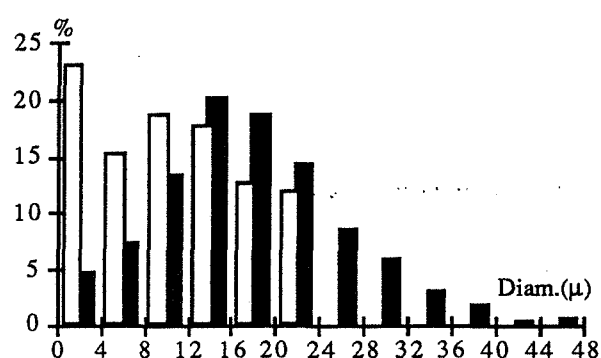
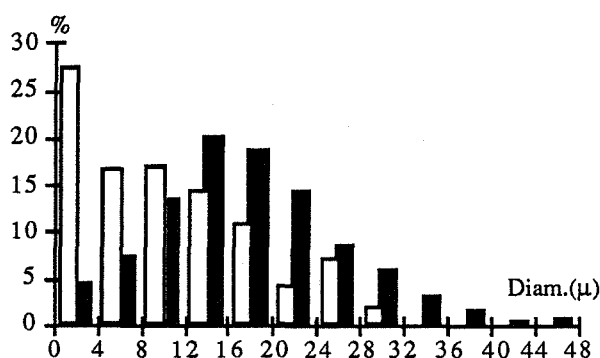


Figure n° III-13 : Granulométrie de l'essai I. Figure n° III-14 : Granulométrie de l'essai A.

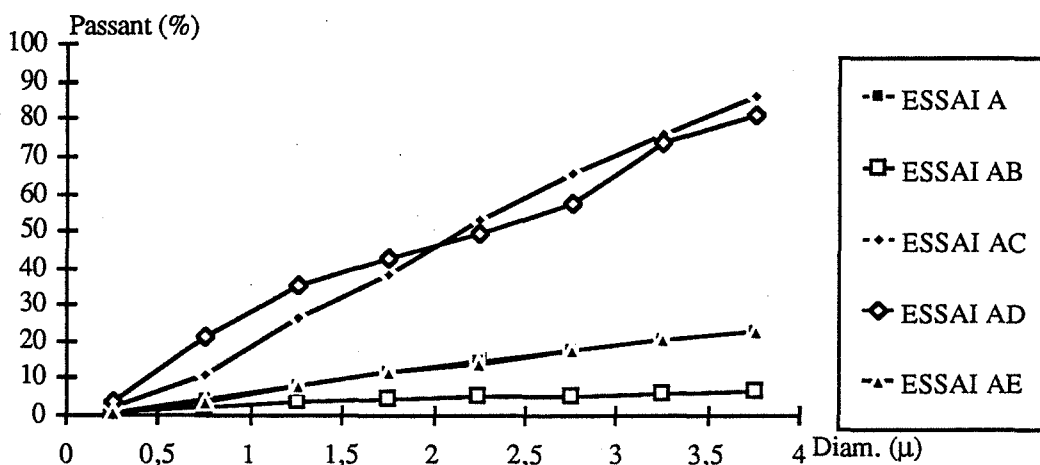


Figure n° III-15 : Evolution granulométrique des essais à deux paramètres faisant intervenir le taux de solide étudié (A).

Les essais faisant intervenir deux paramètres (figure n° III-15) montrent l'importance de la rotation (AC) et du débit d'alimentation. On notera la superposition des courbes relatives aux essais A et AE, montrant la faible influence de la charge broyante.

e - Le débit d'alimentation (B) :

Ce paramètre constitue 90% des effets défavorables au broyage. Cet effet se traduit par une faible translation de la courbe granulométrique par rapport au produit de départ (figure n° III-17). Cette répartition est plus grossière que celle de l'essai I en raison du compromis débit-rotation, qui se traduit par un temps de séjour plus élevé pour l'essai I (figure n° III-16). La fraction granulométrique inférieure à  $4\mu$  évolue peu par rapport au DRB8/25, elle passe de 2,6 à 3,7%.

L'ensemble des essais mettant en jeu deux paramètres présente une fraction inférieure à  $4\mu$  très faible, le maximum est de 18,2% seulement (figure n° III-18). Cette faible efficacité est en relation avec les faibles temps de séjour, même dans le cas où l'on met en jeu des taux de cisaillement élevés (essai BC).

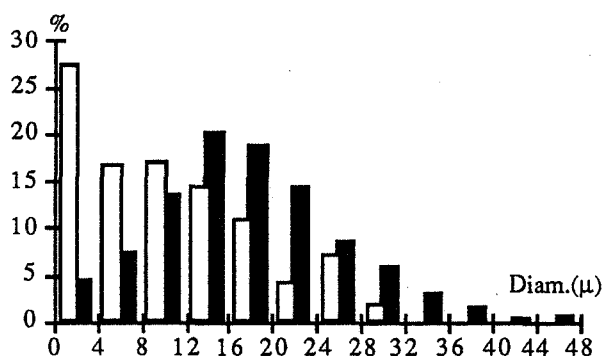


Figure n° III-16 : Granulométrie de l'essai I.

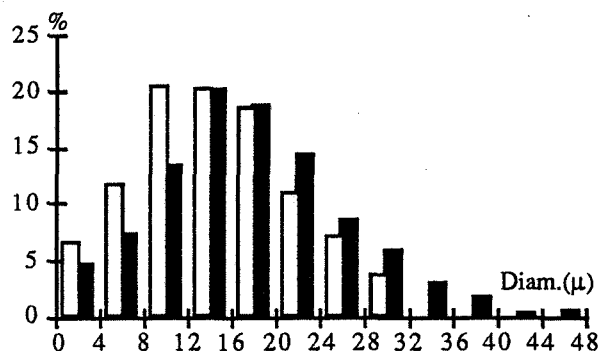


Figure n° III-17 : Granulométrie de l'essai B.

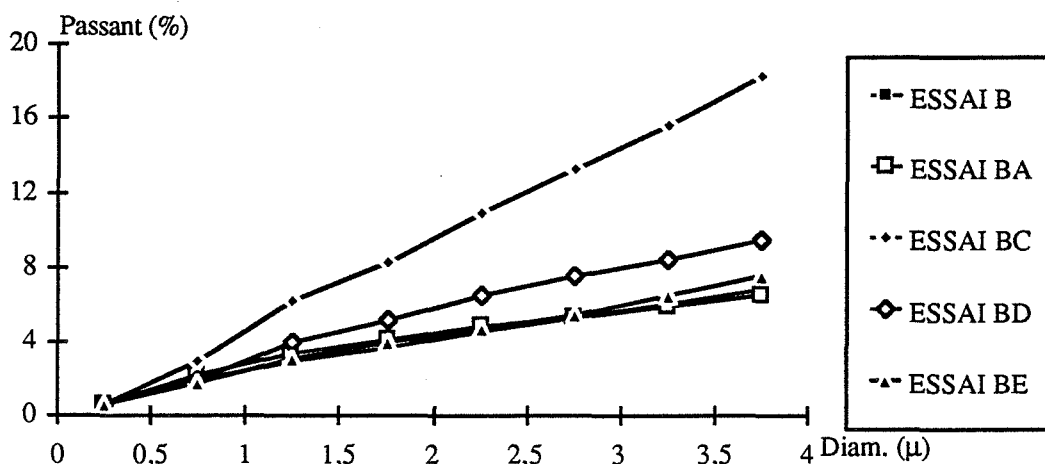


Figure n° III-18 : Evolution granulométrique des essais à deux paramètres faisant intervenir le débit d'alimentation (B).

### II-3 Discussion :

La caractérisation du broyeur a permis de mettre en évidence l'importance du couple rotation du broyeur et débit d'alimentation qui régissent le temps de séjour et les énergies de broyage mis en jeu dans le broyeur.

Les autres paramètres : charge broyante, nombre de cycles et teneur en solide ont un effet plus faible, dans le domaine expérimental étudié.

La comparaison du broyeur à circulation forcée avec un broyeur à boulets classique montre que l'on s'est affranchi du paramètre "vitesse critique" grâce à la géométrie annulaire. Les broyages réalisés avec des broyeurs à boulets, caractérisés par un chargement à 50% de charge broyante et de matière à broyer, présentent quatre types de comportements en fonction de la vitesse de rotation utilisée (figure n° III-19) :

- Le premier (b) obtenu à faible vitesse de rotation, est caractérisé par une faible amplitude de la rotation de la charge broyante, le broyage est faible et ne concerne que les grains les plus gros.
- Dans le second cas (c), la charge retombe au delà d'une génératrice limite, le broyage par chocs est alors efficace, ce mode de fonctionnement est appelé marche en cataracte, il est le plus couramment utilisé en industrie.
- Pour une vitesse de rotation plus importante, la chute des corps broyants se fait en dehors de la zone où se trouve la matière.
- Enfin une vitesse très élevée (d) se traduit par une centrifugation de la charge et tout effet de broyage disparaît.

La matière à broyer a dans les deux premiers cas (a) et (b) une trajectoire similaire à la charge broyante. Avec des vitesses de rotation élevées, le produit à broyer se trouve concentré dans la partie centrale du broyeur. L'utilisation de tels broyeurs est limitée par la vitesse critique de centrifugation de la charge broyante .

Pour augmenter l'efficacité des broyeurs, il convenait de s'affranchir du paramètre "vitesse critique". Ainsi la conception du broyeur humide à circulation forcée, constitué d'une zone annulaire, permet de travailler à des vitesses de rotation plus importantes puisque la charge broyante se trouve confinée dans un espace réduit qui se trouve être la périphérie du broyeur.

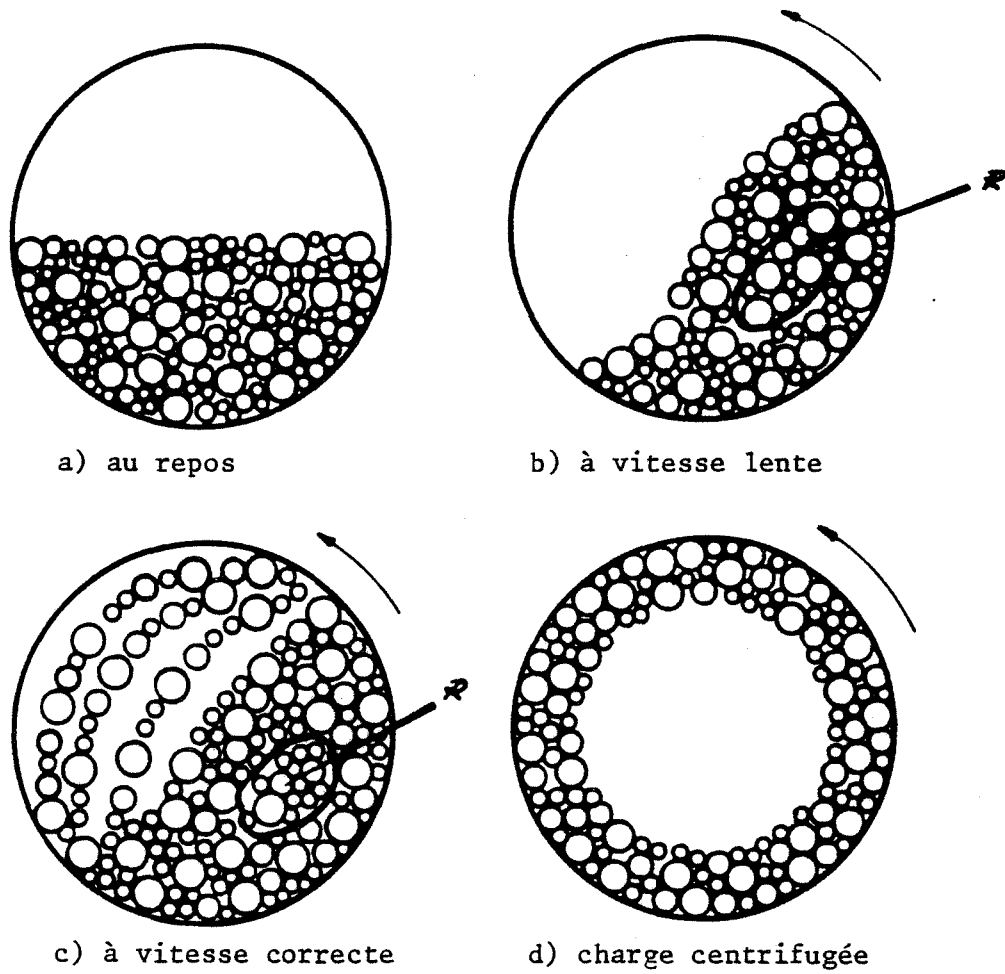


Figure n° III-19 : Position de la charge broyante dans un broyeur à chute en fonction de la vitesse de rotation.

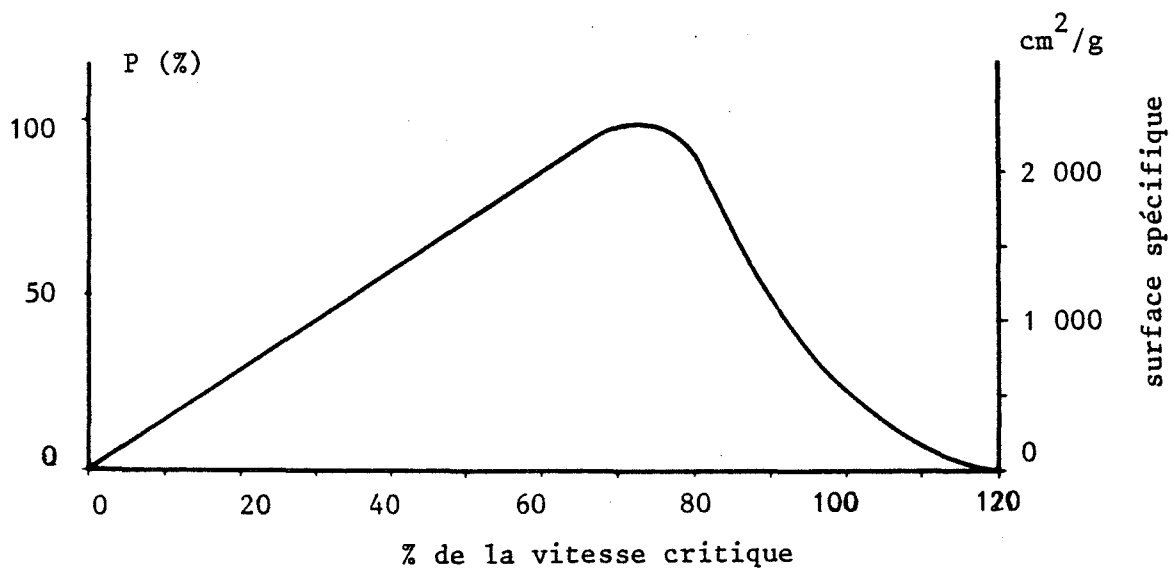


Figure n° III-20 : Influence de la vitesse de rotation du broyeur sur l'efficacité de broyage.

L'efficacité de broyage varie avec la rotation (dans des limites technologiques intéressantes), alors que pour des broyeurs classiques cette valeur passe par un maximum (figure n° III-20). On observera également que le volume de charge broyante peut être important puisqu'il est de l'ordre de 90%, alors qu'il n'est que de 40 à 50% pour les autres broyeurs. Ainsi le "hold up" dans le broyeur n'augmentera pas avec le débit. Il y aura donc peu de bourrage et le temps de passage à travers le broyeur sera inversement proportionnel au débit.

L'efficacité de broyage est une notion très importante puisqu'elle permet d'apprécier la qualité du traitement et qu'elle intervient dans la modélisation des processus de broyage. Cette efficacité prend en compte tous les paramètres de marche d'un broyeur.

Les lois générales décrites dans la littérature (80,81,82) sont généralement représentées par une loi du type :

$$A = k V^{\alpha} j^{-\beta} d^{-\gamma} \exp(-\delta U)$$

où       $V$  est la vitesse critique maximale,  
          $j$  est le taux de remplissage des billes,  
          $d$  est le diamètre des billes,  
          $U$  est le volume de solide par rapport au volume de vide.

Dans le cas du broyeur Matter Partner à circulation forcée et en accord avec la comparaison avec les systèmes classiques de broyage, la fonction  $A$  "efficacité du broyage" peut s'exprimer sous une forme plus simple :

$$A = \frac{k V^{\alpha}}{D}$$

où       $V$  est la vitesse de rotation.  
          $D$  est le débit de la pulpe.

### III MODELISATION DU BROEUR RSK LAB 10-25 :

Nous avons tenté de réaliser une modélisation du broyeur étudié. Cette approche a été menée selon trois voies :

- la première qui a été développée, fait appel à la méthode des bilans de population

(80). Cette méthode est fréquemment utilisée dans le domaine du broyage et connaît un vif succès,

- dans la seconde nous utiliserons les concepts énergétiques développés dans le domaine du broyage,

- la dernière modélisation présentée sera basée sur les concepts appliqués dans le domaine du génie des procédés : le broyeur est alors considéré comme un réacteur de fragmentation étagé.

Pour réaliser cette modélisation, nous avons fixé les paramètres de broyage selon les valeurs mentionnées dans le tableau n° III-6. Les produits broyés ont été caractérisés après chaque cycle. La figure n° III-21 présente les résultats obtenus. Nous avons porté également sur la figure n° III-22 les variations du  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  et  $d_{25}$  en fonction du nombre de cycles.

DENSITE DE LA PULPE	55%
DEBIT D'ALIMENTATION	12 l/h
NOMBRE DE CYCLES	3
CHARGE BROYANTE	450 ml

Tableau n° III-6 : Conditions expérimentales choisies pour la modélisation.

### III-1 Modélisation du broyeur par la méthode des bilans de population :

#### III-1-1 Les grandeurs fondamentales :

Cette méthode consiste à introduire deux fonctions (80) pour décrire l'opération de broyage :

- Une fonction de sélection  $S(x)$  qui décrit le taux de broyage pendant l'unité de temps. Si l'on considère une masse  $m(x,t)$  de grains de dimension  $x$ , on admet que la masse  $dm$  du produit broyé pendant le temps  $dt$  issu de la classe  $x$  est proportionnel à  $m(x,t)$  :

$$dm = - S(x) m(x,t) dt$$

Le broyage est dit du premier ordre.

La fonction  $S(x)$  exprime une efficacité de broyage. Cette fonction est fortement influencée par les conditions de broyage et l'environnement.

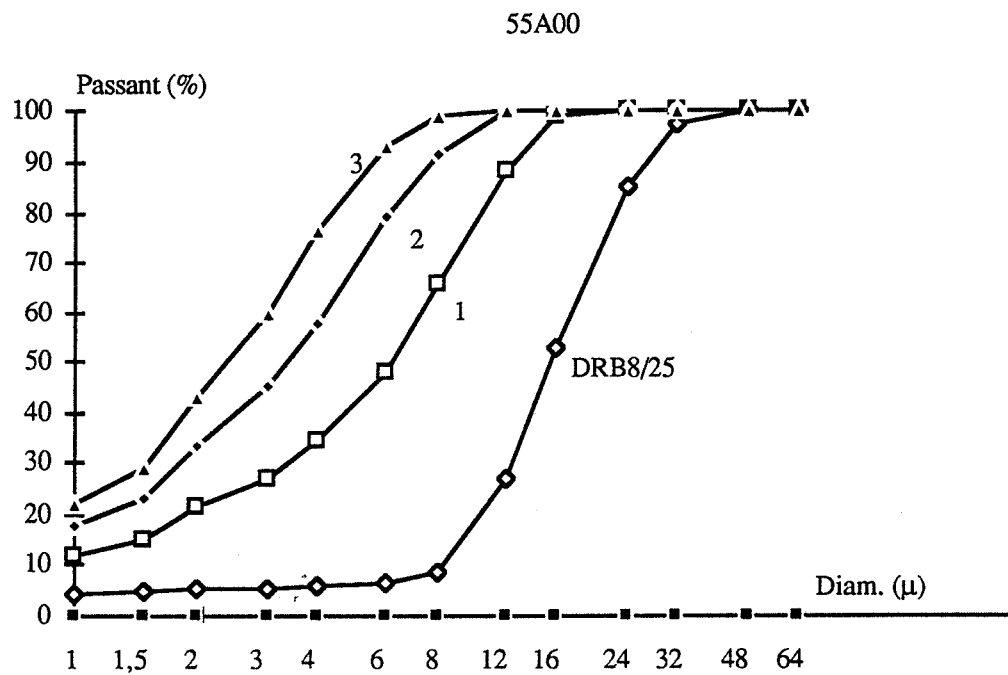


Figure n° III-21 : Répartition granulométrique après chaque cycle de broyage.

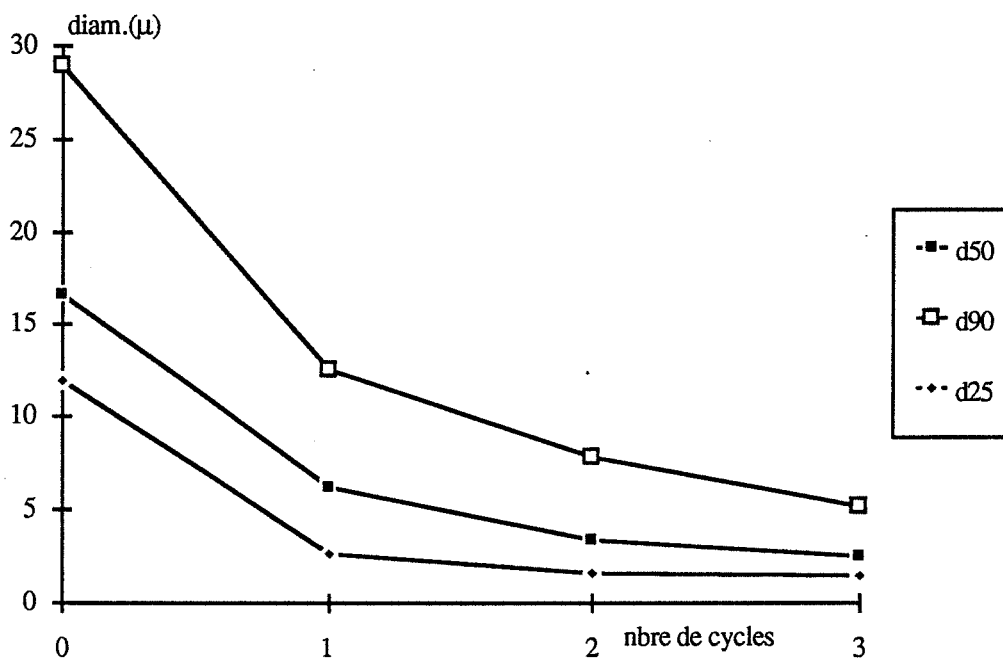


Figure n° III-22 : Evolution des diamètres :  $d_{50}$ ,  $d_{90}$ , et  $d_{25}$  en fonction du nombre de cycles.



- Une fonction de broyage  $B(x,y)$  qui indique quantitativement la répartition granulométrique obtenue après broyage de la fraction  $S(y)m(y)$  des grains de dimension initiale  $y$ .  $B(x,y)$  est le pourcentage de grains de dimension initiale  $y$  qui étant broyés donnent des grains de taille inférieure à  $x$ . La fonction de broyage est caractéristique du produit à broyer.

### III-1-2 Les caractéristiques des fonctions de sélection et de broyage :

Les fonctions de sélection  $S$  et de broyage  $B$  dépendent à la fois du produit à broyer et de la technologie utilisée.

La détermination de ces fonctions se révèle assez complexe. Cependant dans la plupart des cas, il est possible de modéliser les processus de fragmentation à l'aide d'expression simplifiée de ces deux fonctions :

$$S(x) = A x^a$$

$$B(x,y) = (x/y)^b$$

Le coefficient  $A$  mesure directement l'efficacité de broyage (cf paragraphe II-3), par contre les coefficients  $a$  et  $b$  prennent davantage en compte l'allure granulométrique de la courbe (étalement).

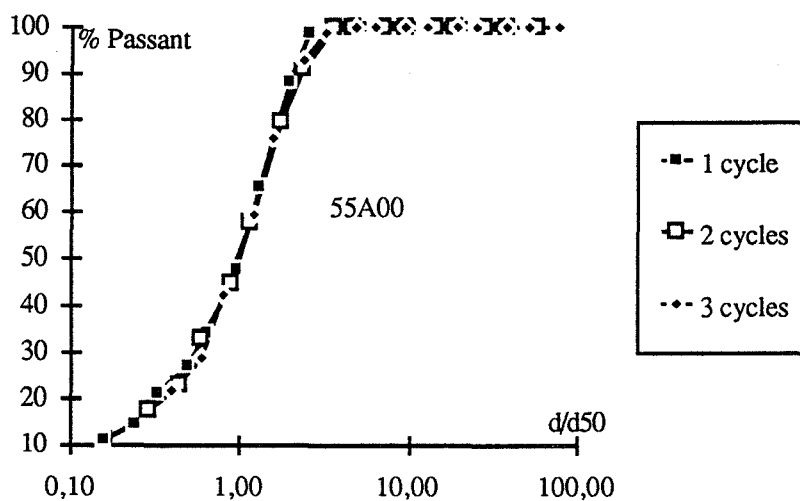


Figure n° III-23 : Evolution du pourcentage cumulé en fonction du  $d/d_{50}$  et du nombre de cycles.

Pour valider ces fonctions, il suffit d'étudier les courbes granulométriques réduites (pourcentage cumulé en fonction de  $d/d_{50}$ ). La superposition de ces courbes calculées à différents instants, traduit la conservation de l'étalement au cours du broyage. On a alors un broyage de type linéaire, qui justifie l'utilisation des expressions précédemment citées.

Nous avons porté sur la figure n° III-23 les courbes réduites correspondant à ces différents cycles. On observe une superposition des 3 courbes. Il est donc possible d'identifier des coefficients  $a$  et  $b$  fixes et un coefficient  $A$  qui prendra en compte les paramètres de marche (à définir pour chaque cycle).

### III-1-3 La cinétique de broyage :

Dans le cas d'un broyage linéaire, la cinétique de broyage est décrite comme une réaction du premier ordre. L'expression générale de la vitesse d'une réaction du premier ordre, en analogie avec la cinétique chimique, est de la forme :

$$V = - \frac{d[A]}{dt} = K [A]$$

avec  $[A]$  la concentration en élément  $A$  et  $V$  la vitesse de la réaction considérée.

Cette expression devient :

$$V = - \frac{d(a-x)}{dt} = K (a-x)$$

ou

$$\frac{dx}{dt} = K (a-x), a \text{ étant constant}$$

En utilisant les logarithmes décimaux, cette expression devient :

$$\log \frac{a}{a-x} = \frac{Kt}{2,303} \quad \text{ou} \quad \log \frac{d_{\text{initial}}}{dx(t)}$$

Si l'évolution du  $\log(dn/d_{\text{initial}})$  en fonction du nombre de cycles est du type linéaire, elle permet de supposer que nous sommes en présence d'une réaction du premier ordre. Nous avons suivi ces variations pour les diamètres  $d_{50}$ ,  $d_{90}$ ,  $d_{25}$  et  $d_{10}$ .

Comme le montre la figure n° III-24, une relation linéaire semble apparaître pour le  $d_{90}$ . La réaction pour les autres diamètres  $d_{50}$ ,  $d_{25}$ ,  $d_{10}$  n'est pas du premier ordre.

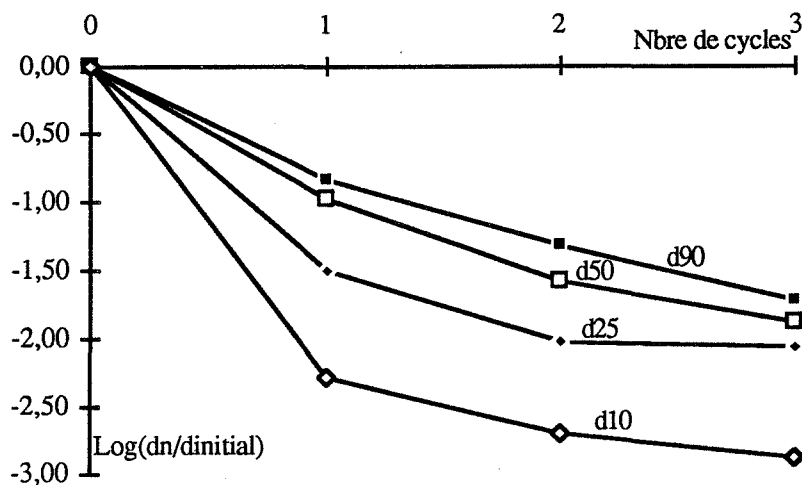


Figure n° III-24 : Evolution du  $\log(dn/dinitial)$  en fonction du nombre de cycles.

Afin de préciser ces résultats, nous avons envisagé une autre hypothèse de modélisation. Une caractéristique des réactions du premier ordre réside dans la valeur du temps de demi réaction. Ce temps correspond au temps nécessaire pour que 50% du réactif soit transformé en produit.

Puisque  $x = a/2$  nous pouvons déterminer le temps de demi réaction grâce à la relation suivante :

$$t_{1/2} = \frac{2,303}{K} \log \frac{a}{a - \frac{a}{2}} = \frac{2,303}{K} \log 2$$

ou

$$t_{1/2} = \frac{2,303 \log 2}{K} = \frac{0,693}{K}$$

Le temps de demi réaction  $t_{1/2}$  est donc constant et indépendant de la concentration initiale.

Nous avons porté sur les figures n° III-25, après avoir vérifié que le temps des cycles était une constante, l'évolution des  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  et  $d_{25}$  théoriques (obéissant à une loi de premier ordre) et nous l'avons comparé aux diamètres expérimentaux.

Seule l'évolution du  $d_{90}$  peut être décrite comme une réaction du premier ordre, confirmant ainsi l'observation précédente.

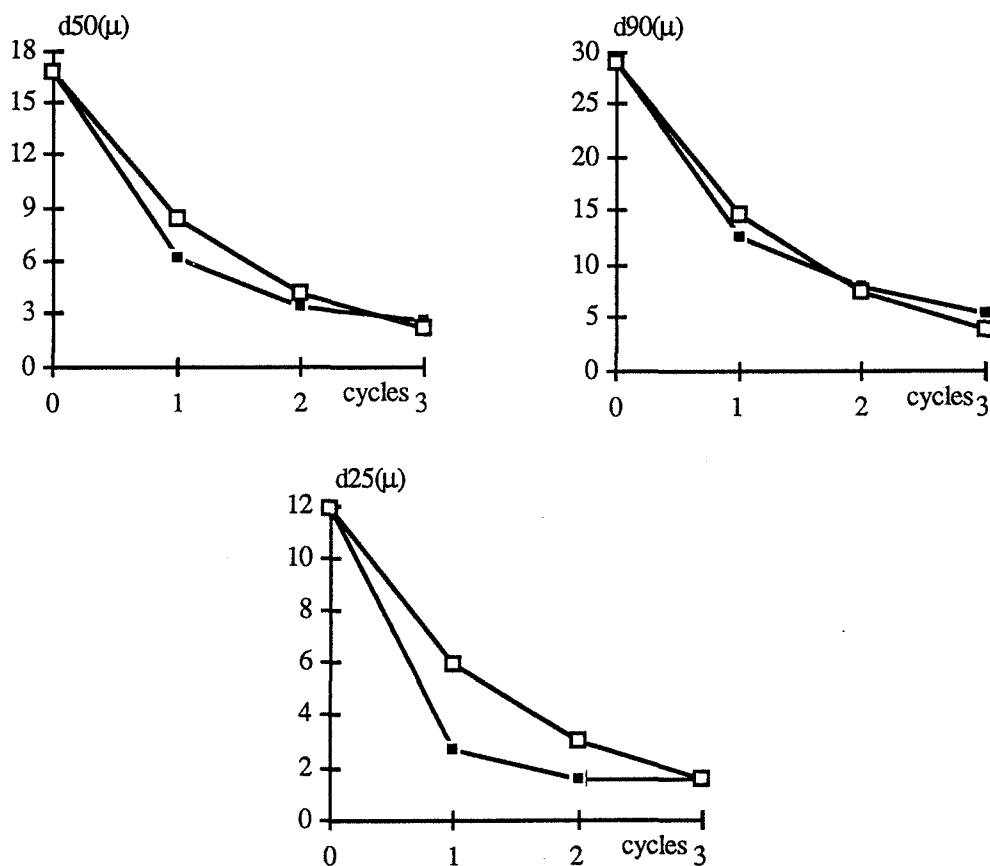


Figure n° III-25 : Comparaison entre le diamètre mesuré et le diamètre théorique (rectangle blanc) en fonction du nombre de cycles.

#### III-1-4 Influence du temps de broyage :

Comme il a été mentionné lors de l'introduction sur la modélisation, la fonction de sélection  $S$  peut dépendre du temps (donc de l'environnement) : on parle alors de broyage non linéaire. Si l'efficacité varie au cours du temps sans modification de l'allure granulométrique, le coefficient  $A$  est seul à dépendre du temps pour intégrer ce broyage non linéaire.

Si l'on porte  $\log(m(t)/m(0))$  en fonction du nombre de cycles (donc du temps), où  $m(t)$  est la fraction massique dans la tranche supérieure à une dimension donnée, le broyage est linéaire si les points sont disposés selon une droite dont la pente serait  $S1$ . C'est ce que l'on observe lorsque la dimension choisie est comprise entre 4 et 1  $\mu$  (figure n° III-26).

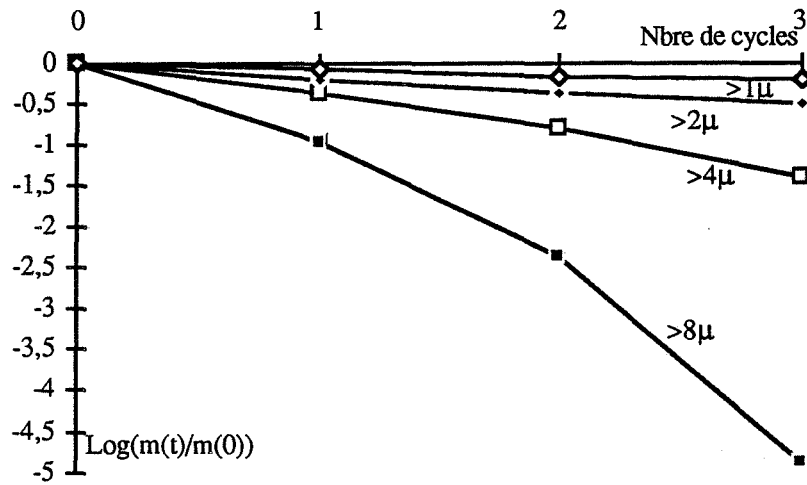


Figure n° III-26 : Variation de la proportion des diverses fractions granulométriques en fonction du nombre de cycles.

Pour les valeurs supérieures à 8  $\mu$ , le broyage n'est plus linéaire, on a une efficacité qui s'élève en fonction du temps. Cette non linéarité est à relier au broyage prolongé, qui favorise le broyage des particules grossières.

### III-2 Modélisation du broyage par l'intermédiaire de l'énergie de broyage :

Dans un premier temps il convient de définir la réaction de broyage à prendre en compte pour cette étude. On va relier l'énergie de broyage à la variation des dimensions. On va donc faire appel aux lois énergétiques classiques (Rittinger (08), Kick (09) et Bond (10)) :

$$W_n = \frac{e_s(A_{wb} - A_{wa})}{n_c}$$

$$P = W\dot{m} = \frac{\dot{m} e_s(A_{wb} - A_{wa})}{n_c}$$

$$P = \frac{6 \dot{m} e_s}{n_c \rho_p} \left( \frac{1}{\Phi_b D_{sb}} - \frac{1}{\Phi_a D_{sa}} \right)$$

on supposera  $\phi$  coefficient de forme constant.

On retrouve alors les expressions reliant les dimensions mesurées à la consommation d'énergie :

$$\frac{P}{\dot{m}} = K \left( \frac{1}{D_{sb}} - \frac{1}{D_{sa}} \right) \quad \text{Loi de Rittinger}$$

$$\frac{P}{\dot{m}} = K \log \frac{D_{sb}}{D_{sa}} \quad \text{Loi de Kick}$$

$$\frac{P}{\dot{m}} = K \left( \frac{1}{\sqrt{D_{sb}}} - \frac{1}{\sqrt{D_{sa}}} \right) \quad \text{Loi de Bond}$$

avec

$W_n$  : l'énergie totale,

$e_s$  : l'énergie spécifique,

$(A_{wb} - A_{wa})$  : la surface nouvelle créée,

$\rho_p$  : la masse volumique,

$P$  : la puissance consommée,

$\dot{m}$  : le débit de matière,

$D_{sb}$  et  $D_{sa}$  : les diamètres de fin et de début de traitement.

Le temps de séjour des pulpes dans le broyeur varie peu. Le débit et la vitesse de rotation sont maintenus constants. On peut alors considérer que la puissance unitaire fournie à chaque cycle varie peu. Compte tenu du caractère pseudo-isotherme de ce broyeur grâce au refroidissement, on peut estimer que la puissance totale est proportionnelle au nombre de cycles.

Nous avons porté sur les figures n° III-27 et n° III-28, l'expression de la dimension en fonction du nombre de cycles.

Les lois qui décrivent le mieux l'évolution des dimensions sont la loi de Bond pour les premiers cycles, la loi de Rittinger pour les cycles plus longs. On retrouve là aussi la distinction entre les granulométries grossières et les granulométries fines.

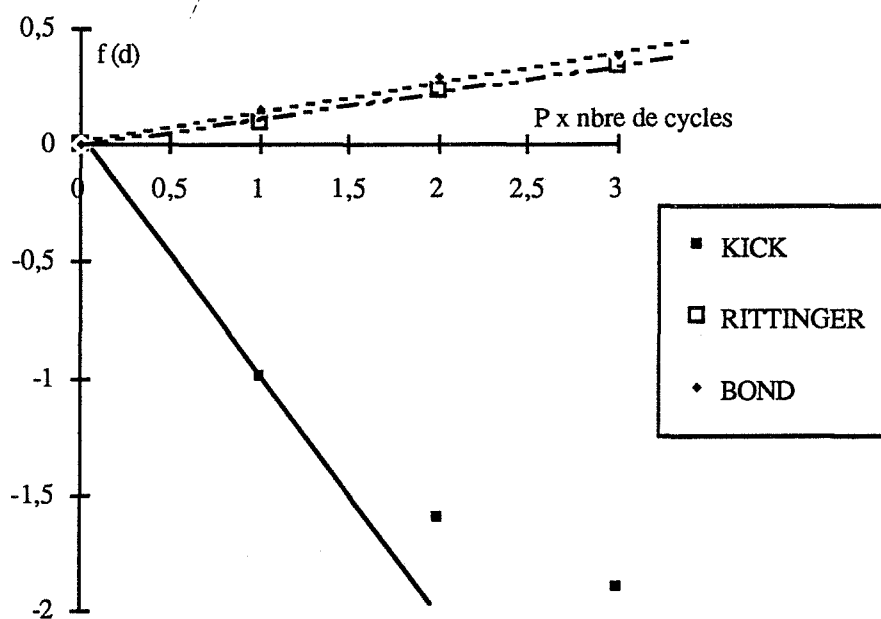


Figure n° III-27 : Représentation graphique de la réaction de broyage en fonction du nombre de cycles et selon les lois de Kick, Rittinger et Bond.

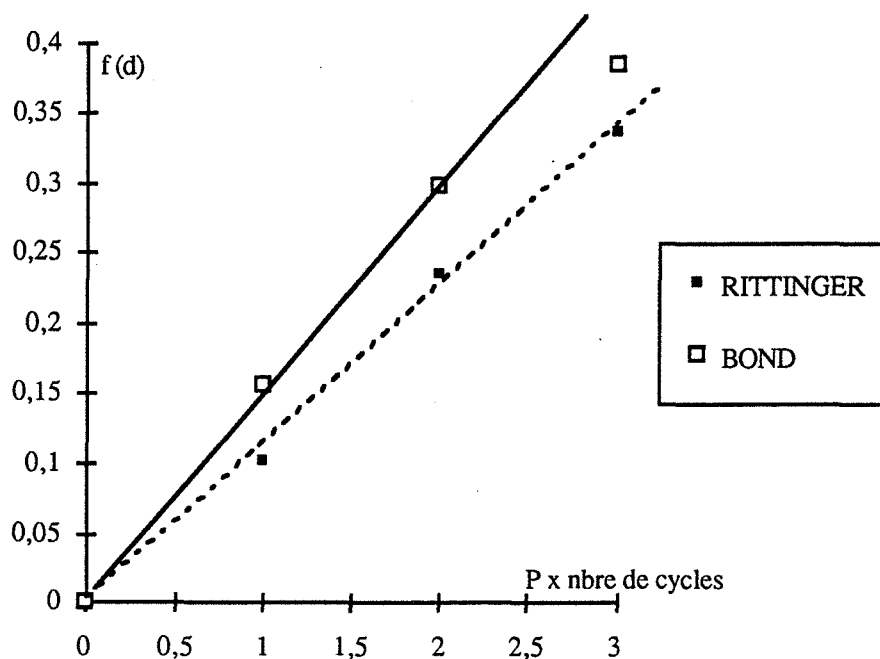


Figure n° III-28 : Représentation graphique de la réaction de broyage en fonction du nombre de cycles et selon les lois de Rittinger et Bond.

### III-3 Le broyeur à circulation forcée : un réacteur de fragmentation étagé :

Nous allons réaliser des essais préliminaires de dimensionnement. Pour ce faire, nous allons poser les hypothèses suivantes :

1- **On peut assimiler le broyeur à un réacteur continu étagé (83).** Dans cette configuration, le diamètre des produits, la vitesse de broyage et la température ne dépendent que de l'étage considéré (figure n° III-29).

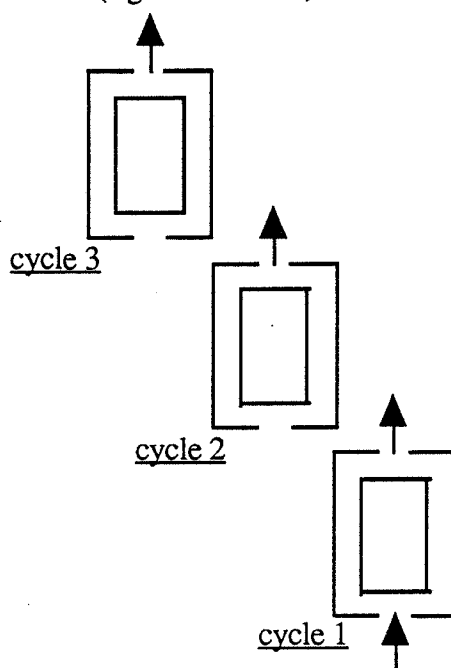


Figure n° III-29 : Représentation d'un réacteur continu étagé.

2- **Le broyeur à circulation forcée peut être considéré comme un réacteur parfaitement agité.** Le système cylindrique d'agitation (figure n° III-30) peut être décrit et dimensionné à partir de systèmes analogues utilisés dans l'extraction liquide-liquide (83, 84).

Ce système d'agitation à gradient de vitesse imposé est composé d'un cylindre tournant coaxialement avec un cylindre fixe. Dans un tel système l'agitation est créée par le gradient de vitesse imposé entre les deux parois parallèles. Le passage d'un régime laminaire à un régime turbulent est rapidement atteint lorsque le cylindre intérieur est tournant. C'est le cas du broyeur utilisé. L'analyse théorique formelle et l'expérience ont montré que la dispersion d'une phase dans l'autre est obtenue pour une certaine vitesse. Cette vitesse favorise la création de rouleaux circulaires dits vortex de Taylor.



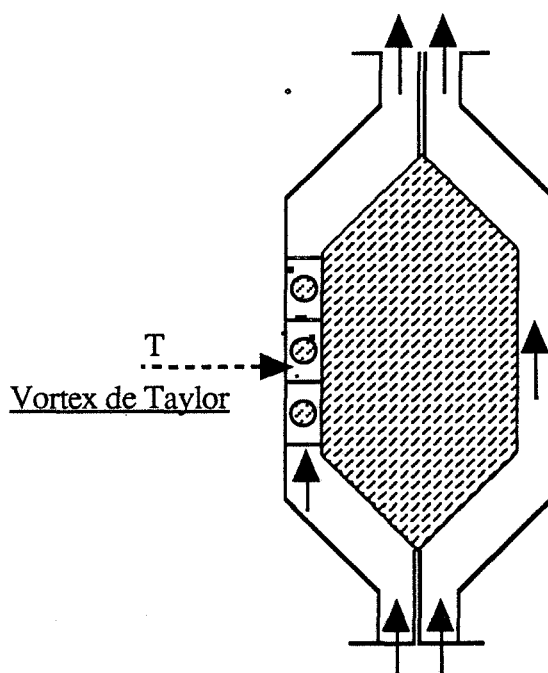


Figure n° III-30 : Représentation d'un mélangeur à espace cylindrique.

Dans le cas du cylindre extérieur fixe, la transition apparaît pour un nombre de Taylor :

$$T_y = \frac{N e^{1/2} D^{3/2}}{\nu} = 0,16$$

avec e espace annulaire,  
D diamètre de l'anneau,  
N vitesse de rotation,  
 $\nu$  viscosité dynamique.

Dans le système composé de deux phases non miscibles (pour notre étude nous considérerons les boulets et la dispersion), par analogie avec des systèmes d'agitation utilisés pour mélanger deux phases non miscibles (figure n° III-31), on peut supposer la succession d'écoulements suivants :

A - écoulement en spirales superposées de chacune des deux phases,

B - écoulement stratifié : la phase la plus lourde (les boulets) s'installe à la périphérie et la plus légère vers l'intérieur, en deux couches cylindriques concentriques (ou) superposées radialement ,

C - écoulement transitoire en régime turbulent : apparition de dispersions de l'une des phases dans l'autre,

D - écoulement en dispersion : la dispersion redevient unique, la suspension disparaît et est totalement dispersée dans la suspension.

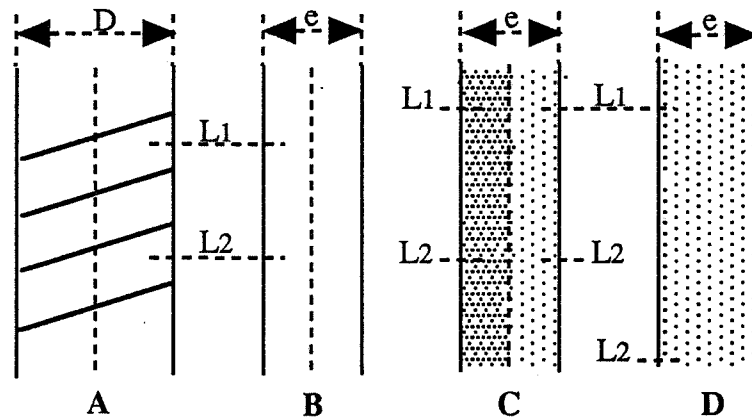


Figure n° III-31 : Type d'écoulement dans un mélangeur à espace cylindrique.

En jouant sur le rapport des débits, on peut provoquer des inversions de phase continue ; il peut en être de même en augmentant encore la vitesse de rotation. On a observé par ailleurs que la dispersion s'effectue dans un sens qui est favorisé par les facteurs suivants :

- proportion de phases : la phase minoritaire (la suspension) tend à devenir la phase dispersée,
- rapport des viscosités : la phase la plus visqueuse tend à devenir la phase dispersée,
- mouillabilité des parois : la phase continue est plus facilement celle qui mouille le plus les parois.

3- On peut considérer le broyeur à circulation forcée comme un réacteur pseudo-adiabatique grâce au refroidissement. En raison de l'absence de gradient de concentration (notamment pas de réaction de dissolution) et de gradient thermique (par refroidissement), on peut établir les relations suivantes :

$$(Pe)_m = \frac{\bar{U}d}{D} \quad \text{et} \quad (Pe)_\phi = \frac{\bar{U} d \rho \bar{C}_p}{k}$$

Les nombres de Pechet sont supposés infini.

4 - La mesure des temps de broyage pour diverses suspensions a montré un temps de séjour constant quel que soit le cycle, malgré des variations importantes de la granulométrie.

Cela justifie le concept de broyeur à circulation forcée, qui soumet toutes les

particules aux mêmes conditions de broyage.

Nombre de cycles	1	2	3	4
Temps de broyage (s)	288	296	300	300

**5 - La modélisation du broyeur, considéré comme un réacteur de fragmentation étagé, nécessite la connaissance des puissances consommées.**

Dans notre cas on peut appliquer au broyeur à circulation forcée la similitude et l'analyse dimensionnelle au calcul de puissance (85). Cette détermination fait appel à un certain nombre de variables, intervenant dans un problème d'agitation, que l'on peut classer en trois groupes :

- Le premier groupe concerne les caractéristiques des fluides étudiés : la masse volumique ( $\rho$ ), la viscosité cinématique ( $\nu$ ) et la tension superficielle ( $\gamma$ ),
- le second regroupe les données cinématiques et dynamiques : la vitesse de l'agitateur ( $N$ ), l'accélération de la pesanteur ( $g$ ) et la puissance absorbée pour vaincre les forces de résistance,
- dans le dernier, on retrouve les caractéristiques aussi bien de l'agitateur lui-même que de l'appareil dans lequel il fonctionne et des accessoires qui y sont fixés (diamètre du mobile d'agitation  $d$ , pas de l'hélice  $P$ ).

L'ensemble de ces variables permet de définir une série de nombres sans dimension, qui caractériseront le réacteur :

- Nombre de Reynolds : il caractérise le rapport entre les forces d'inertie et les forces de viscosité,

$$Re = \frac{Nd^2}{\nu}$$

- Nombre de Froude : il traduit le rapport entre les forces d'inertie et les forces de gravité,

$$Fr = \frac{N^2 d}{g}$$

- Nombre de puissance : c'est le coefficient de traînée de l'agitateur dans le fluide,

$$N_p = \frac{P}{\rho N^3 d^5}$$

- Nombre de Weber : il caractérise l'action des forces de tension superficielle,

$$W_e = \frac{\rho N^2 d^3}{\gamma}$$

6 - On peut dès lors calculer le réacteur à partir d'une construction graphique de Mac Cabe et Thiele (86) :

la courbe de distribution est celle que l'on a déduite des courbes granulométriques, que l'on peut mesurer. La droite opératoire est obtenue pour des multiples de la puissance unitaire. Cette dernière est une fonction des paramètres de broyage, mais surtout des deux paramètres suivants :

- La vitesse de rotation,
- Le temps de séjour (débit d'alimentation).

La figure n° III-32 présente le type de construction que l'on peut réaliser.

On retrouve les deux paramètres les plus importants obtenus pour le plan d'expérience.

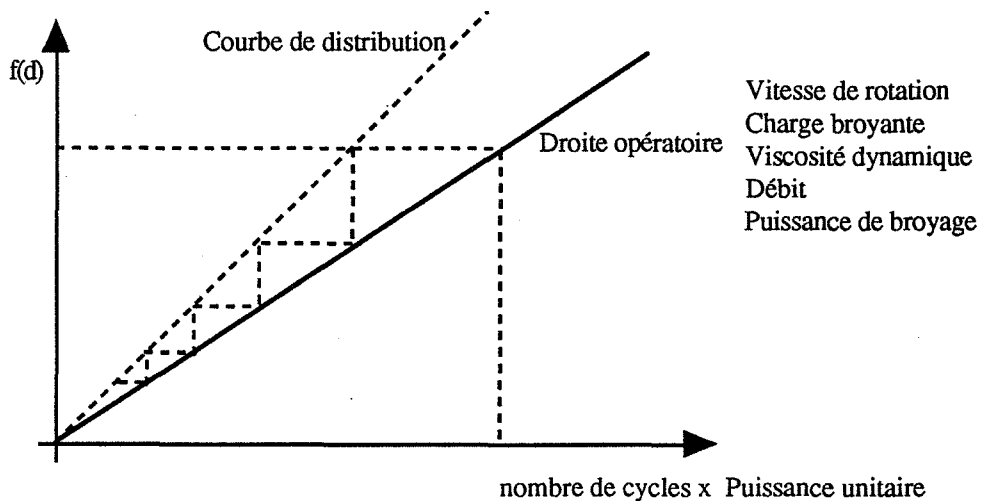


Figure n° III-32 : Construction graphique de Mac Cabe et Thiele adaptée au broyeur humide RSK LAB 10-25.

#### IV CONCLUSIONS :

L'étude du mécanisme de broyage développé par le broyeur humide RSK LAB10-25 a été menée selon diverses voies :

La première partie a permis d'établir la hiérarchisation des paramètres de broyage. le couple prépondérant est constitué des paramètres **rotation du broyeur - débit d'alimentation**. Les autres paramètres ont un effet plus faible. La grande efficacité du broyeur est à relier avec la géométrie annulaire du corps du broyeur qui permet de s'affranchir du paramètre vitesse critique de rotation.

L'étude du mécanisme par la cinétique de broyage a permis d'établir les conclusions suivantes :

- Les granulométries grossières ( $d_{90}$ ) présentent **une réaction du premier ordre et un broyage non linéaire en fonction du temps**. L'efficacité augmentant avec le temps.
- Les granulométries fines ( $d_{25}$ ) ne présentent pas, quant à elles, **une réaction du premier ordre mais un broyage linéaire en fonction du temps**.

L'approche à l'aide des relations énergétiques montre que la loi de Bond est bien adaptée pour les premiers cycles, par la suite c'est la loi de Rittinger qui rend le mieux compte du mécanisme de broyage.

Pour finir cette étude sur le broyeur humide, nous avons assimilé le broyeur à un réacteur de fragmentation étagé. Nous avons vu qu'il était possible d'établir une construction graphique de Mac Cabe et Thiele, qui présente la possibilité de prévoir le nombre de cycles à effectuer pour une finesse donnée.

## B - BROYAGE ET DISPERSANTS :

### I LES CONDITIONS EXPERIMENTALES :

#### I-1 Démarche expérimentale :

Le comportement de deux dispersants et leurs effets aussi bien sur la distribution granulométrique que sur les propriétés rhéologiques, lors du broyage par voie humide de dolomie ont été examinés. Nous avons regroupé dans le tableau ci-dessous les conditions expérimentales choisies pour mener cette étude.

VITESSE DE ROTATION	1800 t/mn
DEBIT D'ALIMENTATION	12 l/h
NOMBRE DE CYCLES	3 ou 4
CHARGE BROYANTE	450 ml

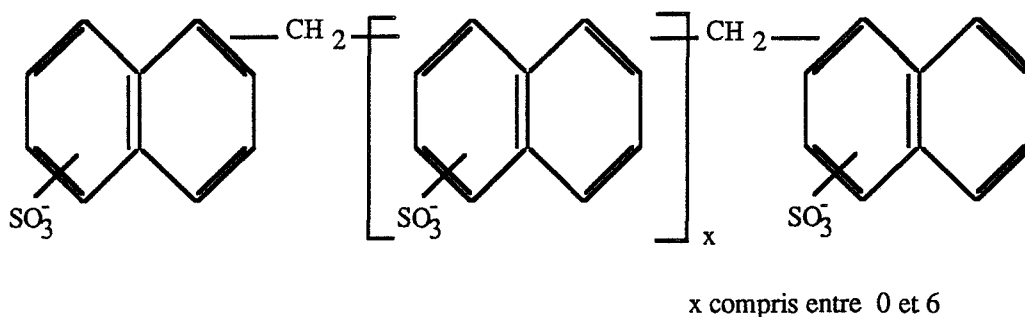
Nous avons fixé des conditions relativement exigeantes (rotation élevée, vitesse d'alimentation faible), pour tester le rôle des dispersants. Le taux de dispersant variera selon les valeurs suivantes : 0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 et 1,2%. Ces pourcentages sont définis par rapport à la proportion de matière sèche introduite.

#### I-2 Nature des dispersants :

Nous nous sommes intéressés au comportement de dispersants de type industriel. Parmi la multitude de produits proposés, notre choix s'est porté sur deux dispersants élaborés par la société PROTEX, le SURFARON A1530 N100 et l'ACRYLRON A11.

#### - SURFARON A1530 N100 :

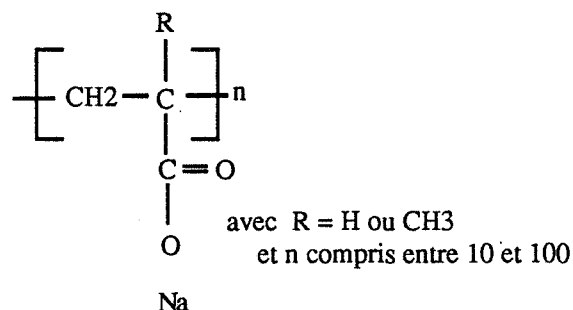
C'est un produit préparé par condensation de l'acide naphthalène sulfonique avec le formaldéhyde, appelé communément polynaphtalène sulfonate de sodium (PNMS) de forme générale:



Il se présente sous la forme d'un sel de sodium avec un taux de sulfate inférieur à 16%.

#### - ACRYLRON A11 :

C'est un sel de sodium de polyélectrolyte anionique de faible poids moléculaire préparé par polymérisation d'acide acrylique. Il se présente sous la forme liquide, en solution aqueuse peu colorée. Ce produit est caractérisé par un poids moléculaire relativement faible (de l'ordre de 4000) et possède une bonne capacité pour augmenter la charge négative de surface et pour améliorer la stabilisation des suspensions.



Le grand avantage de ces deux dispersants est leur polyvalence, et leurs larges domaines d'utilisation (broyage des pigments, dispersion des charges, fluidification des pâtes de ciment, etc...).

Nous avons défini une convention de dénomination des deux dispersants, le SURFARON A1530 N100 sera appelé PNMS et l'ACRYLRON A11 sera appelé A11. Pour les essais la notation suivante sera utilisée : 55X02.

- Les deux premiers chiffres indiquent la teneur de dolomie étudiée, ici 55%,
- la lettre X donne une information quant à la nature du dispersant : A pour A11 et S pour PNMS,
- les deux derniers chiffres indiquent le taux de dispersant introduit, ici 0,2%.

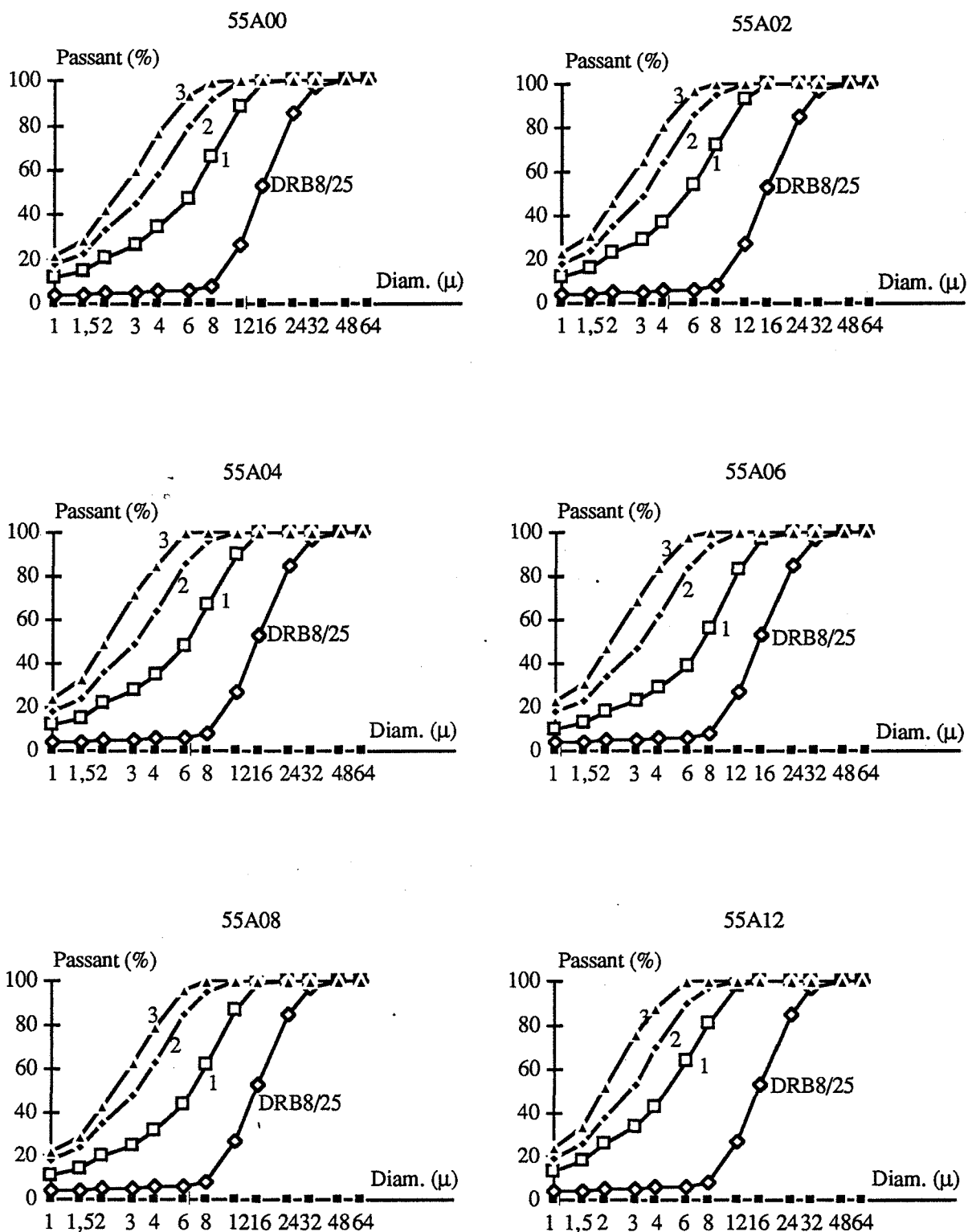


Figure n° III-33 : Répartition granulométrique en fonction du nombre de cycles en présence d'A11.



## II BROYAGE ET NATURE DU DISPERSANT :

### II-1 Dispersant et réduction granulométrique :

Nous avons suivi la répartition granulométrique en fonction du nombre de cycles (figure n° III-33 et n° III-34). Les distributions granulométriques sont similaires à celles présentées par les suspensions sans dispersant. Quel que soit la nature du dispersant, nous assistons lors du premier cycle à la disparition des tranches granulométriques supérieures. Les différences observées portent essentiellement sur le premier cycle.

En présence d'A11, la répartition granulométrique est peu modifiée après le premier cycle par rapport à l'essai sans dispersant (55A00).

Avec le PNMS, le broyage lors du premier cycle se traduit par la production de produits plus grossiers que l'essai 55A00. L'acrylron semble le dispersant le plus efficace. Ce résultat était attendu (64, 69, 70, 72).

L'évolution des trois diamètres principaux :  $d_{50}$ ,  $d_{90}$ ,  $d_{25}$  en fonction du nombre de cycles (figure n° III-35) confirme les observations précédentes. L'effet de l'A11 est très positif, notamment sur les granulométries grossières ( $d_{90}$ ) lors du premier cycle. Au delà, l'ensemble des produits obtenus ont des caractéristiques granulométriques similaires.

### II-2 Influence de la concentration en dispersant :

Nous avons porté sur la figure n° III-36, l'évolution des diamètres  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  et  $d_{25}$  pour les trois cycles en fonction de la teneur en dispersant.

Pour l'acrylron, l'évolution des  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  et  $d_{25}$  en fonction du nombre de cycles traduit également l'action de broyage basée sur la fragmentation des particules les plus grosses. Le diamètre médian est fortement diminué entre le premier et le deuxième cycle, puis plus faiblement lors du dernier cycle. Le  $d_{90}$  subit une variation constante au cours des cycles de broyage. Le  $d_{25}$  suit une variation similaire au  $d_{50}$ .

L'analyse des courbes met en évidence deux domaines de concentrations qui peuvent être nettement distingués, avec des comportements particuliers pour le premier cycle. Les variations s'estompent, tout en étant présentes faiblement pour le deuxième et le troisième cycle. Ces résultats confirment la forte influence du dispersant lors du premier cycle déjà signalée précédemment.

Ces comportements lors du broyage rappellent tout à fait ceux observés lors des processus de dispersion, schématisés sur la figure n° III-37.

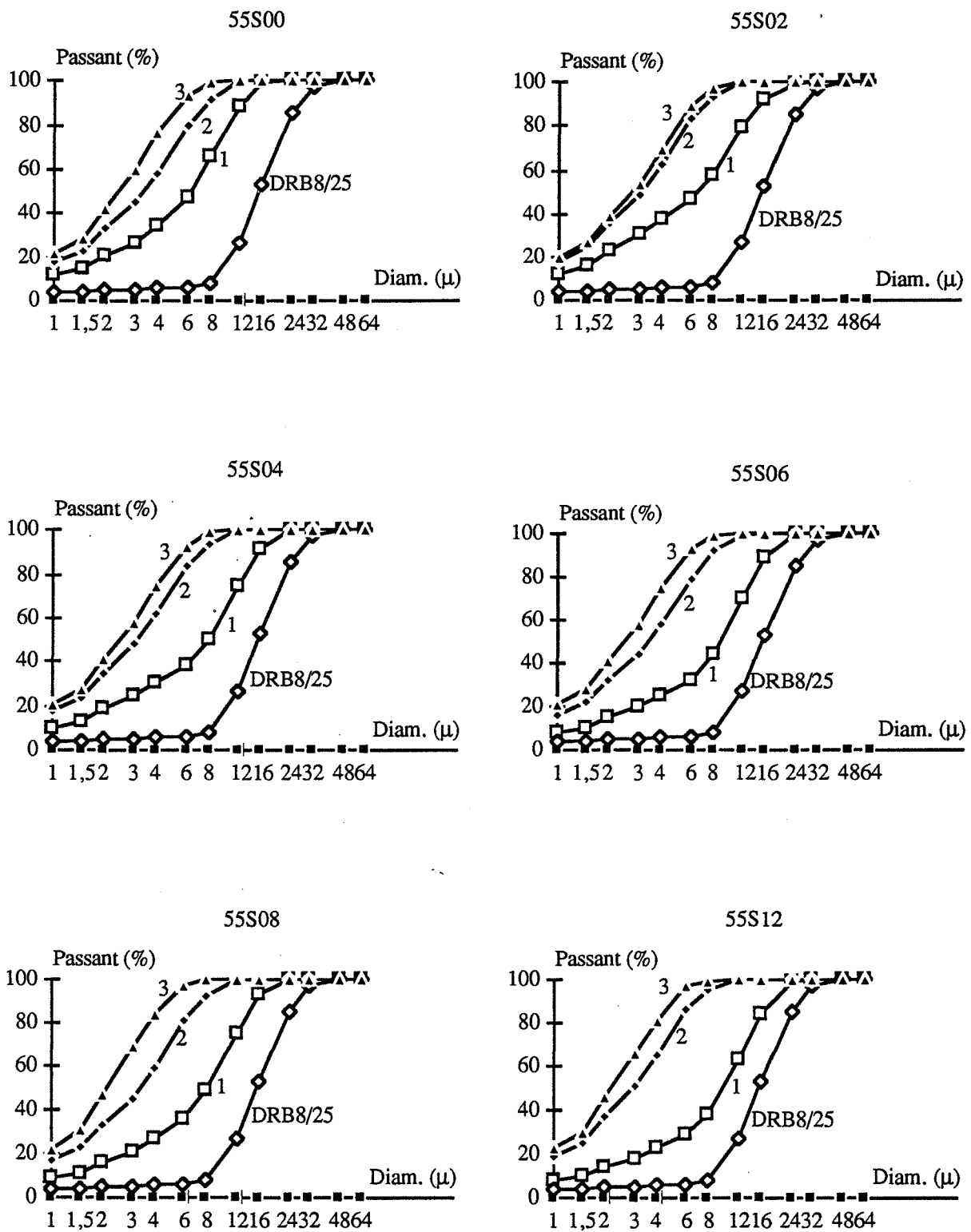
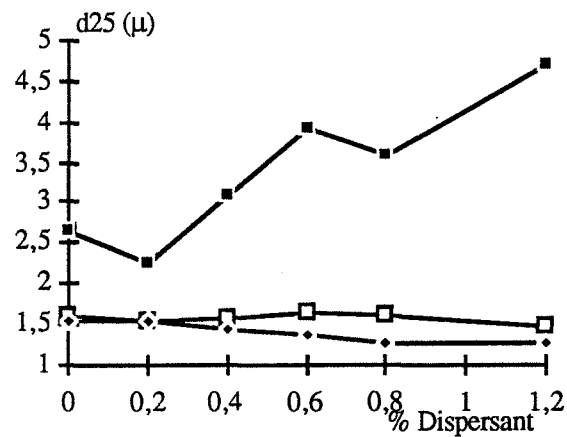
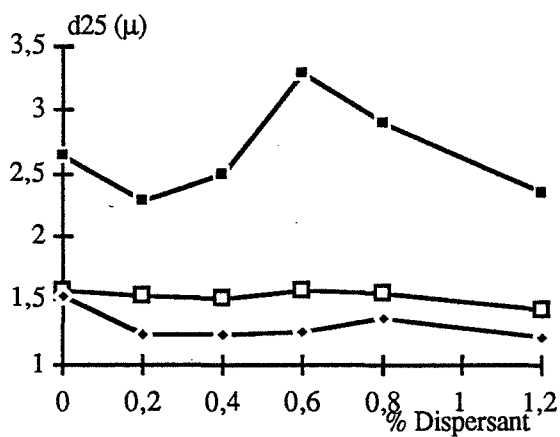
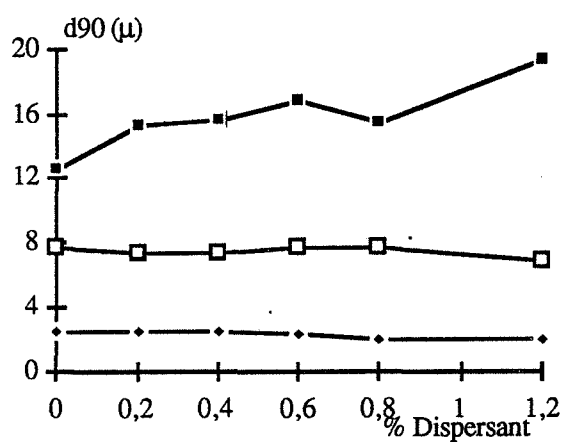
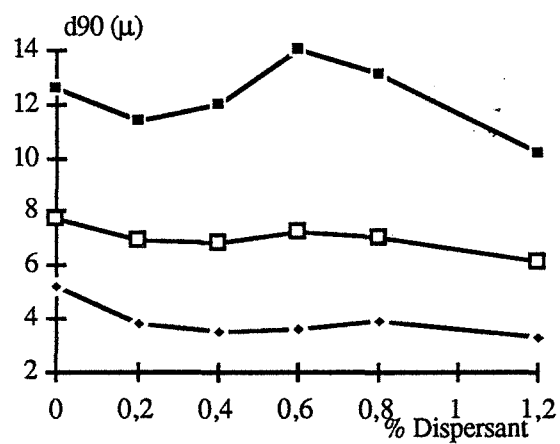
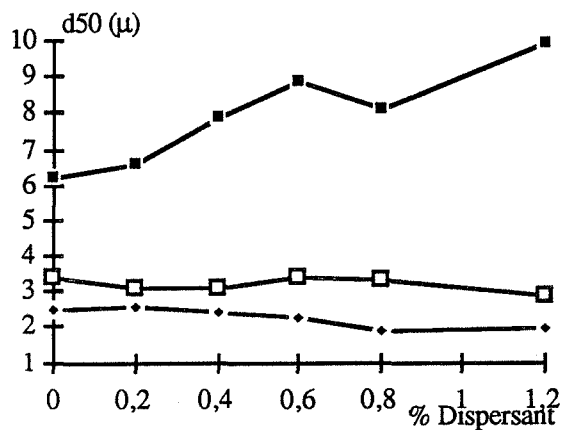
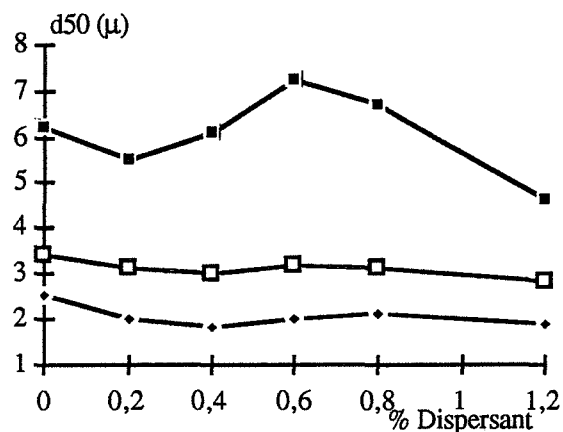


Figure n° III-34 : Répartition granulométrique en fonction du nombre de cycles en présence de PNMS.



A11

PNMS

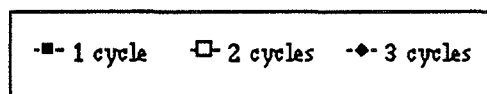


Figure n° III-36 : Evolution du d50, d90, d25 au cours des trois cycles en fonction de la teneur et de la nature du dispersant.

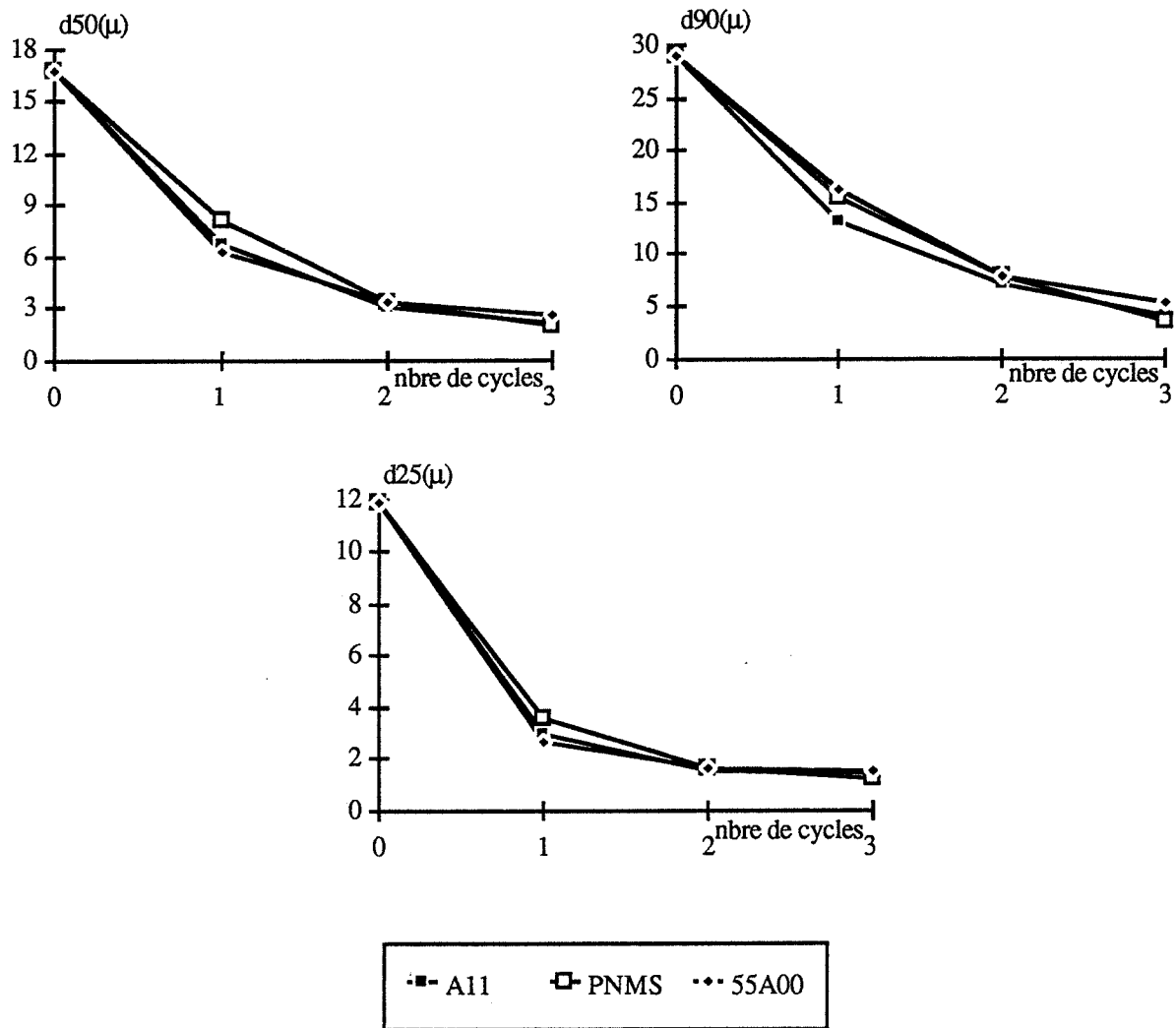


Figure n° III-35 : Evolution du d50, d90 et d25 en fonction du nombre de cycles et de la nature du dispersant (ajout de 0,8% de dispersant).

En présence de polyélectrolyte, il a été montré que la dispersion de  $\text{CaCO}_3$  par les électrolytes s'effectuait en deux étapes (87):

- Dans un premier temps le minéral est sous forme de floccs et par addition de polymère, les floccs sont désagréés,
- quand tous les floccs sont détruits, le polymère diffuse à travers les agrégats poreux qui sont à leur tour divisés par l'effet dispersant du polymère, en particules plus fines.

Le phénomène de défloculation peut être décrit par la loi de Steinour. La limite entre les deux étapes est déterminée par une concentration en polymère qui correspond sur les isothermes à la fin de l'adsorption spécifique.

L'évolution du  $d_{90}$  lors du broyage et les fortes variations observées peuvent être attribuées au phénomène de défloculation, pour les concentrations comprises entre 0 et 0,6% de dispersant. Au delà, c'est la désagrégation qui l'emporte.

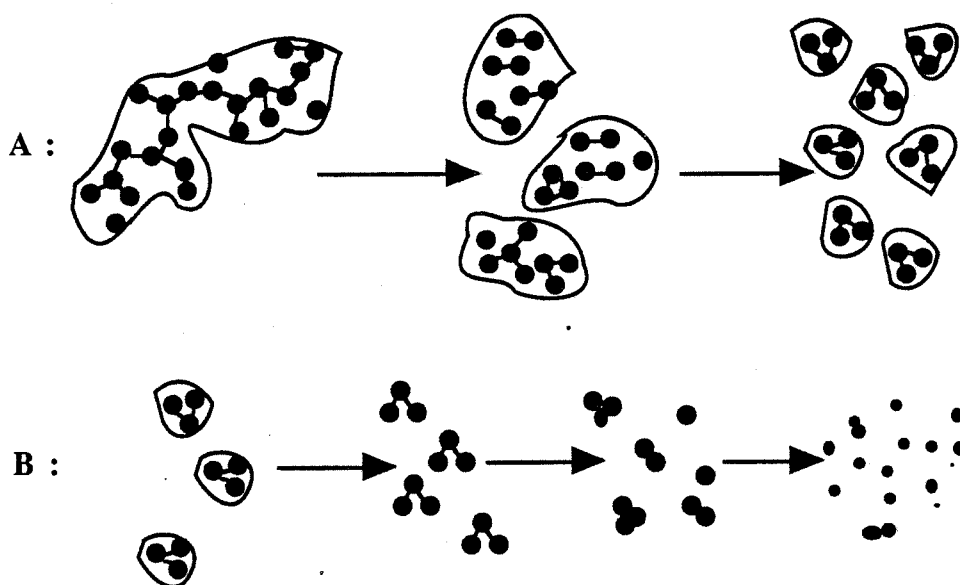


Figure n° III-37 : Représentation schématique d'un processus de dispersion en deux phases : A : défloculation , B : désagrégation.

Pour le surfaron, le premier cycle se traduit par la production de produits plus grossiers que l'essai 55A00. Le dispersant semble gêner l'action du broyage, par des phénomènes d'aggrégation dans les domaines de faible concentration. L'allure générale de ces courbes laisse apparaître le comportement singulier du PNMS, dont l'action devient positive pour un taux minimum de 0,6%. Si on peut retrouver un comportement similaire pour les faibles granulométries ( $d_{25}$ ), on assiste pour les granulométries grossières à des comportements plutôt liés à un phénomène d'aggrégation défavorable au broyage dans les domaines de faible concentration. Au delà de 0,6% les variations peuvent être attribuées à un phénomène de défloculation beaucoup plus faible que celui observé pour l'acrylon.

### II-3 Broyage, dispersant et taux de fines :

D'après de nombreux auteurs (73, 74), l'utilisation de dispersants contribuait à augmenter notablement les classes granulométriques les plus fines. Nous avons reporté sur la figure n° III-38, les pourcentages pondéraux de la fraction inférieure au micron. Si L'ajout

de polyacrylate a peu d'influence sur les ultrafines, on constate que le PNMS a un effet défavorable lors de broyage courts. La fraction fine reste relativement constante malgré la variation du taux de dispersant étudié. A aucun moment, nous n'avons pas observé d'augmentation des granulométries les plus fines.

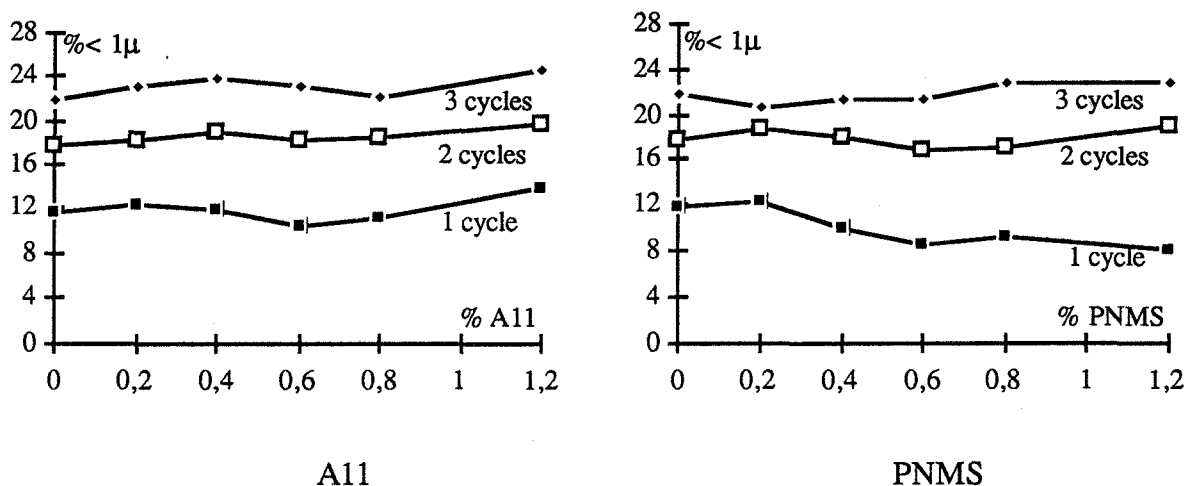


Figure n° III-38 : Evolution du % < 1μ en fonction du nombre de cycles et de la teneur en dispersant.

#### II-4 Dispersants et cinétique de broyage :

Après avoir apprécié l'effet du dispersant sur la granulométrie, nous avons analysé l'apport du dispersant sur la cinétique de broyage.

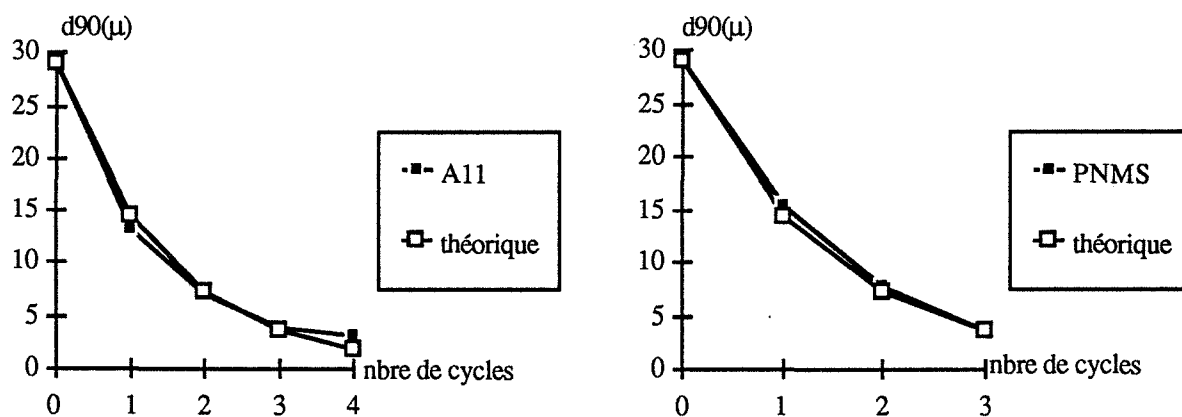


Figure n° III-39 : Evolution du d90 en fonction du nombre de cycles, en considérant une réaction du premier ordre (0,8% de dispersant).

Nous avons, dans un premier temps, porté sur la figure n° III-39, l'évolution du  $d_{90}$  en supposant pour les granulométries grossières une réaction du premier ordre. Nous avons comparé les diamètres calculés aux valeurs expérimentales.

**Le dispersant ne semble pas affecter l'ordre de la réaction de broyage.**

Nous avons suivi également l'évolution de  $\log(m(t)/m(0))$  en fonction du temps (donc du nombre de cycles), ceci pour les deux dispersants (figure n° III-40). Nous n'avons pas pu tracer les courbes complètes en présence de dispersant puisqu'au delà du second cycle, la fraction supérieure à  $8\mu$  a complètement disparue.

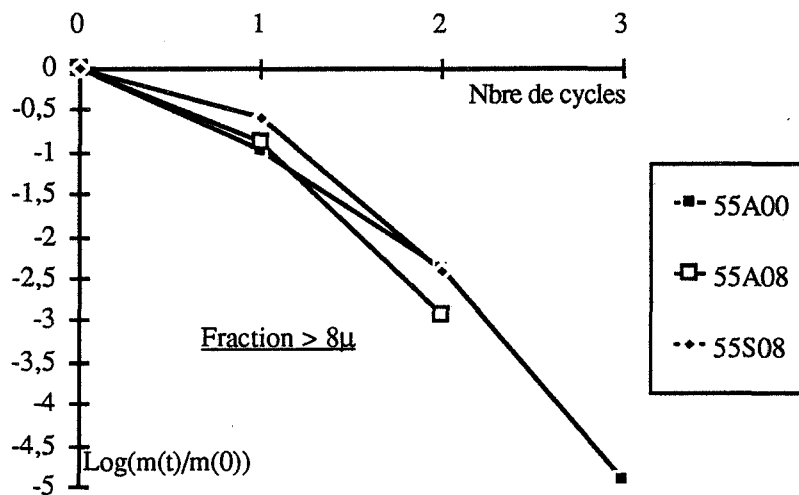
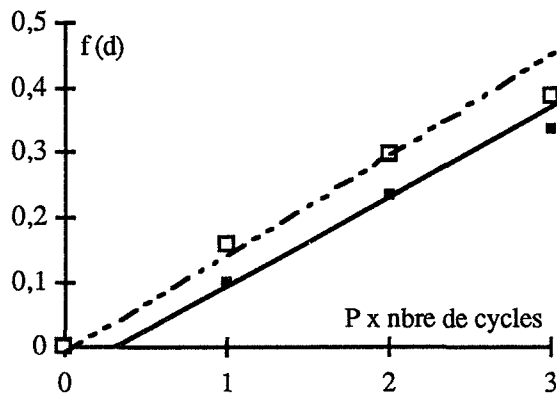


Figure n° III-40 : Suivi de l'efficacité de broyage pour le fraction  $> 8\mu$  en fonction de la nature du dispersant.

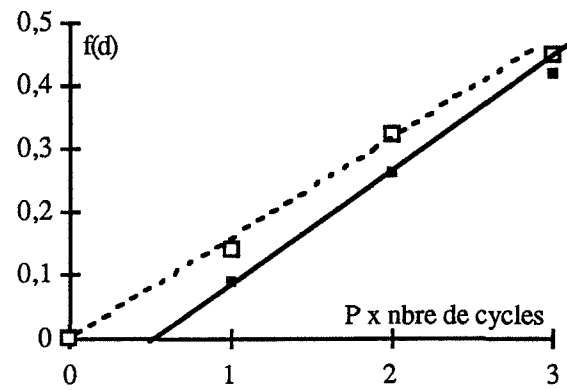
En présence de dispersant, le broyage est toujours non linéaire. Cependant l'intervention du dispersant est manifeste sur l'efficacité du broyage en fonction du temps. Les résultats portés sur la figure n°III-40 montre pour les tranches supérieures à 8 microns une très nette amélioration de l'efficacité pour le deuxième et le troisième cycle.

#### II-5 Dispersants et aspect énergétique :

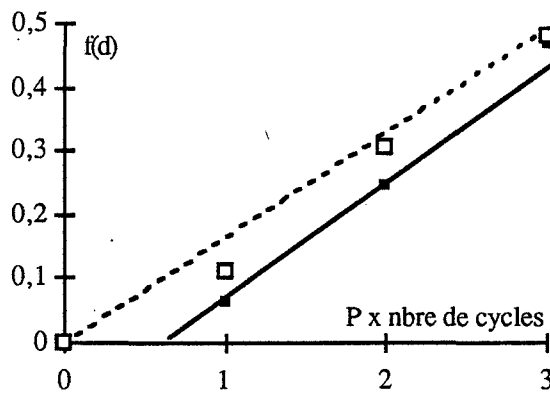
Nous avons repris la même démarche que celle suivie lors de la modélisation par l'énergie de broyage. En présence de dispersant la loi de Bond se trouve mieux vérifiée.



55A00



55A08



55S08

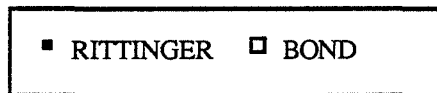


Figure n° III-41 : Suivi de l'efficacité de broyage en fonction des lois énergétiques et de la nature du dispersant.

La comparaison avec les résultats obtenus sans dispersant (figure n° III-41) montre que le dispersant permet pour les cycles élevés (troisième cycle) une meilleure utilisation de l'énergie de broyage grâce à la défloculation et surtout la désagrégation des particules de dolomie.



### III COMPORTEMENT DES SUSPENSIONS ET NATURE DU DISPERSANT :

#### III-1 La caractérisation rhéologique :

L'aspect rhéologique joue un rôle fondamental dans le broyage. Nous avons jugé utile d'approfondir la caractérisation rhéologique.

L'établissement des rhéogrammes, à l'aide du rhéomètre CARRIMED, nous a permis d'examiner les effets des dispersants sur les caractéristiques rhéologiques et les modes d'action de ces ajouts.

Le rhéogramme caractéristique du produit obtenu par broyage sans dispersant est porté sur les figures n° III-43 et III-44. Il est caractérisé par un seuil d'écoulement et un caractère viscoplastique. Ce comportement a déjà été observé par de nombreux auteurs (58, 73). L'importance du seuil d'écoulement peut être reliée à l'énergie nécessaire à la destruction des interactions entre les particules, qui forment des agrégats (88). Les agglomérats formés retiennent à l'intérieur l'eau nécessaire à l'écoulement des suspensions.

L'ajout de dispersant entraîne une diminution ou une disparition du seuil d'écoulement. Dans tous les cas, la viscosité diminue avec l'adjonction de dispersant (par rapport à l'essai 55A00).

L'analyse comparative des rhéogrammes montre que l'ajout d'A11 favorise l'écoulement, ce qui se traduit par un rhéogramme de type newtonien. En présence de PNMS, les slurries conservent le caractère de type viscoplastique. Le seuil d'écoulement diminue avec l'augmentation du taux de dispersant de manière linéaire. Par ailleurs un seuil d'écoulement résiduel persiste (figure n° III-42).

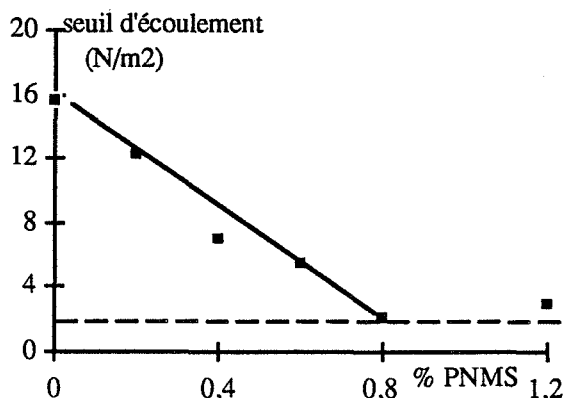


Figure n° III-42 : Variation du seuil d'écoulement en fonction de la teneur en PNMS.

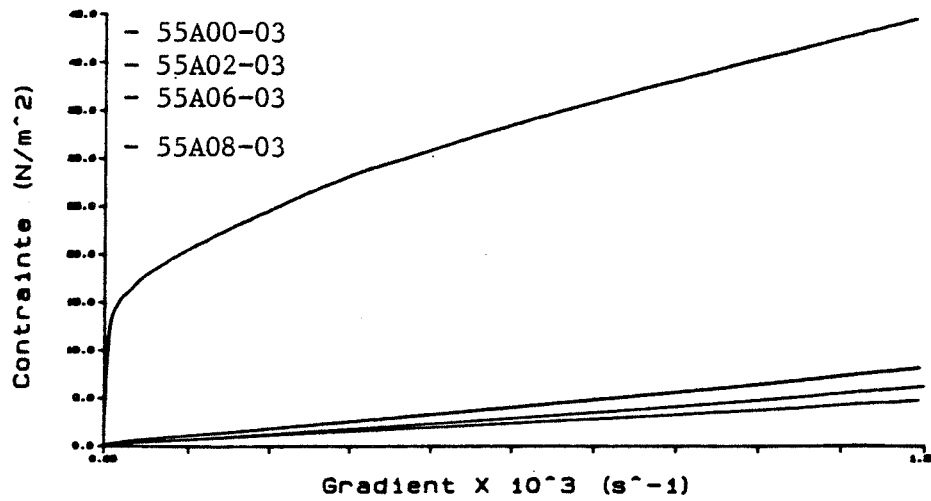


Figure n° III-43 : Rhéogrammes des suspensions broyées en présence d'A11.

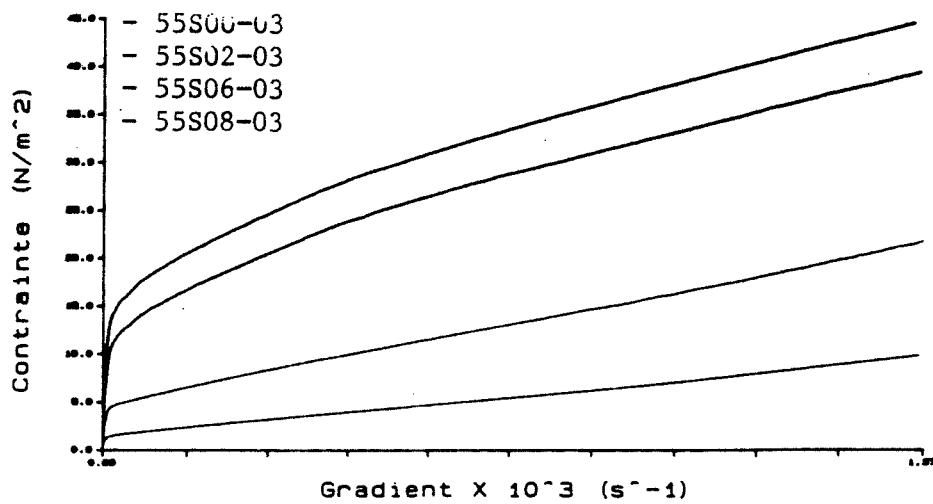


Figure n° III-44 : Rhéogrammes des suspensions broyées en présence de PNMS.

Nous avons étudié l'influence du taux de dispersant sur l'évolution de la viscosité apparente (figure n° III-45), la viscosité a été relevée sur le rhéogramme pour un gradient de  $100 \text{ s}^{-1}$ . Les deux courbes présentent un minimum, pour un taux de 0,8% pour le PNMS et de 0,6% pour l'A11. Nous observons qu'un faible ajout d'A11 (0,2%) est suffisant pour abaisser la viscosité.

L'A11 joue un rôle plus important sur la rhéologie que le PNMS. Cela se traduit par un rapport de 10 entre les valeurs de la viscosité. Le pourcentage optimum relevé pour obtenir un effet maximum sur la viscosité s'explique par le fait que le dispersant doit pouvoir recouvrir les nouvelles surfaces créées pour favoriser l'écoulement des suspensions, au delà de ce taux le dispersant se trouve en excès et gêne le glissement par des interactions entre les chaînes de macromolécules de dispersants.

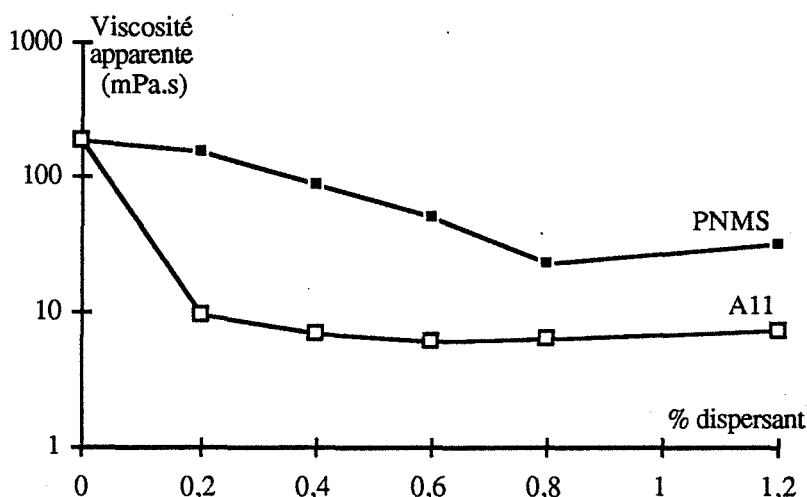
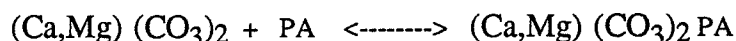


Figure n° III-45 : Variation de la viscosité apparente (relevée à  $100 \text{ s}^{-1}$ ) en fin de broyage.

Les différences de comportement rhéologique entre les deux dispersants traduisent des modes d'action distincts. Dans le cas de l'A11, la viscosité est uniquement due, à la fraction volumique des particules et est indépendante de la vitesse de cisaillement. En présence de PNMS, on retrouve des agrégats, qu'il convient de détruire afin de favoriser l'écoulement des suspensions. Le seuil d'écoulement diminuant avec le taux de PNMS, il est raisonnable d'imaginer un meilleur recouvrement des particules par le PNMS. La valeur de ce seuil tend vers une asymptote au delà de 0,8%. Le caractère newtonien ne pourra pas être atteint, quel que soit le pourcentage de PNMS introduit. Cette observation peut être reliée à

l'affinité physicochimique avec la dolomie plus importante pour le polyacrylate que pour le naphthalène sulfonate (87) :



On peut comparer, au bout de trois cycles, grâce à la figure n° III-45, l'évolution du d90 et du d50 avec celle de la viscosité (figure n° III-46).

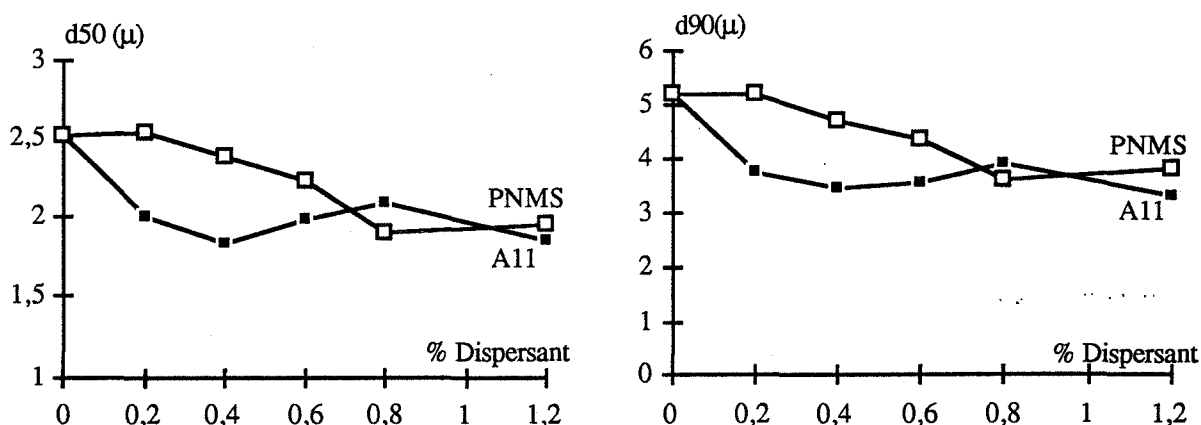


Figure n° III-46 : Evolution du d50 et d90 en fin de broyage en fonction de la nature et du taux en dispersant.

La corrélation est telle que l'on est en droit d'affirmer que les agents dispersants ont essentiellement un rôle rhéologique pour les faibles dimensions.

### III-2 Caractérisation électrophorétique :

L'objectif de ces mesures n'était pas de réaliser une caractérisation absolue de la charge électrique de la surface, mais de faciliter la compréhension du mode d'action des dispersants sur la dispersion et la stabilité des suspensions de dolomie.

L'action des dispersants est régie par son adsorption sur la surface chargée du minéral. Un modèle généralement répandu est de considérer que les macromolécules sont fixées à la surface du solide (figure n° III-47) par de petits nombres de segments appelés "trains". Chaque série de trains est séparée par des segments qui n'interagissent pas avec la surface et forment des boucles ou loops. Les bouts de chaîne peuvent rester dans la solution et former des tails.

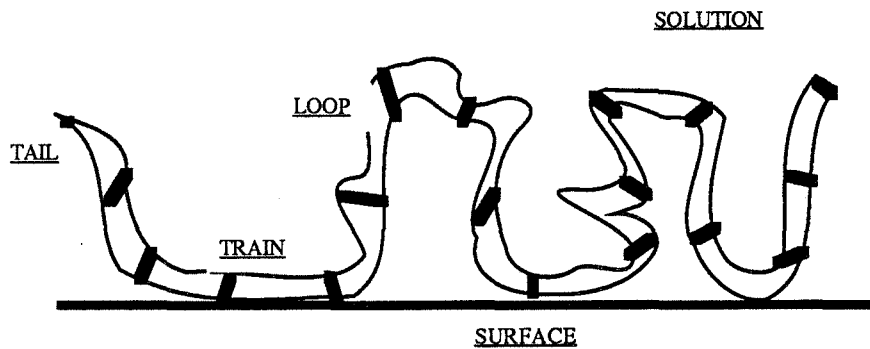


Figure n° III-47 : Représentation du modèle de fixation des macromolécules de dispersant.

La stabilité des suspensions, induite par l'adsorption des dispersants, résulte de l'action combinée de trois types d'interactions :

- Les forces d'attraction essentiellement de type Van Der Waals.
- Les forces de répulsion électrostatiques : ce type de stabilisation a été très étudié et a donné lieu à l'établissement d'une théorie, la théorie DLVO (89, 90). Elle attribue la stabilité (ou la perte de stabilité) à l'intensité de la répulsion électrostatique vis à vis des forces attractives. Cette répulsion est due au recouvrement des doubles couches électroniques quand deux particules se rencontrent. Cet effet répulsif peut être accru par l'adsorption d'ions particuliers sur les surfaces.
- Les forces de répulsion entropiques : Ce concept attribue l'action stabilisatrice des polymères à l'augmentation de l'énergie libre du système étudié, due à une interpénétration des couches de polymère (théorie HVO, 91). L'interpénétration des couches de polymère donne lieu à deux effets : l'effet osmotique (ou effet de mélange) et l'effet entropique (ou de restriction de volume), qui abaissent l'entropie de conformation des polymères.

#### Comparaison entre les deux dispersants :

La courbe relative à l'évolution du potentiel zeta (figure n° III-48) montre que quel que soit le dispersant étudié, la charge de surface de la particule se trouve augmentée et favorise la répulsion.

L'ensemble des résultats électrophorétiques permet de préciser les observations faites lors de l'étude rhéologique. Le potentiel zeta mesuré avec l'A11 est en accord avec le caractère newtonien, nous avons donc un bon accrochage et un bon recouvrement des

particules. Comme lors de l'étude rhéologique, nous observons qu'au delà de 0,2% d'A11, l'apport du dispersant sur la charge de surface est faible.

Les valeurs plus faibles relevées en présence de PNMS traduisent un moins bon recouvrement. L'augmentation régulière du potentiel montre que le recouvrement augmente avec le taux de dispersant et l'on peut penser que pour 1,2% de PNMS toutes les surfaces offertes ne sont pas totalement recouvertes.

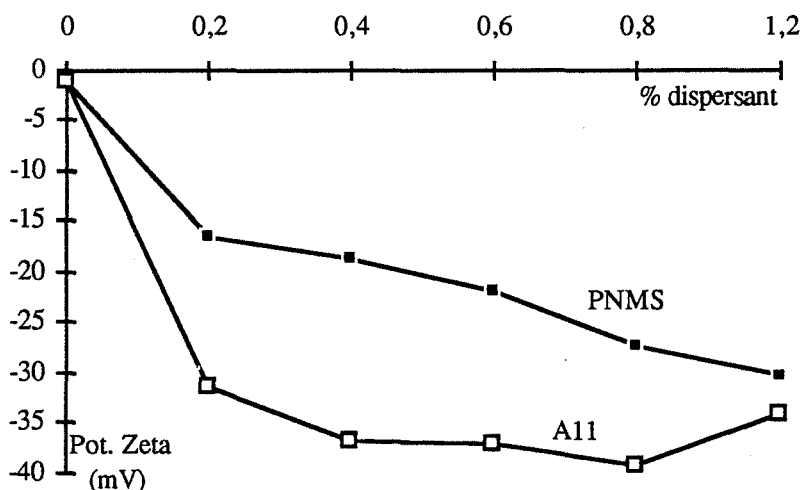


Figure n° III-48 : Evolution du potentiel zeta en fonction de la nature et du taux de dispersant (en fin de broyage).

Les deux dispersants étudiés sont des composés organiques polymères, porteurs de charges négatives régulièrement disposées le long de la chaîne des macromolécules. Leurs modes d'action engendrent une stabilisation de type électrostatique. La valeur de la charge plus importante en présence d'A11 peut être attribuable à une différence de géométrie de macromolécule et de poids moléculaire. En effet le poids moléculaire d'un dispersant conditionne son adsorption sur les particules. Celui-ci doit être d'autant plus élevé que la granulométrie du produit étudiée est importante (92).

L'ensemble des propriétés électrocinétiques dépendent de la quantité de polymère adsorbée et aussi du degré de complexation du polymère fixé à la surface. Ainsi l'adsorption plus importante relevée en présence d'A11 est due à la formation de complexes à la surface des particules, ces complexes sont spécifiques de l'adsorption du polymère, dans notre cas un polyacrylate. Comme l'a montré Persello, la présence de cations divalents à la surface, notamment le calcium et le magnésium, favorise la formation

de tels complexes et donc l'adsorption.

Le changement de pente observé au delà de 0,8% d'A11 montre qu'un ajout trop important peut entraîner l'effet inverse, en raison d'une forte interaction entre les chaînes de macromolécules et peut être de l'existence de pontages entre les particules.

#### IV CONCLUSIONS :

Les dispersants jouent un rôle essentiellement rhéologique dans le broyage, grâce à leur capacité de défloculation et de désagrégation. Ils améliorent l'efficacité de broyage : la loi de Bond est mieux vérifiée que la loi de Rittinger. Cela correspond à des gains énergétiques très importants pour des suspensions de particules pseudoplastiques où les phénomènes d'agrégation sont importants. La capacité de défloculation est reliée à l'affinité surface - dispersant. L'acrylron à ce titre est beaucoup plus efficace que le PNMS.

## C - BROYAGE ET TAUX DE DOLOMIE :

### I TAUX DE DOLOMIE ET BROYAGE :

Au delà de 55% de dolomie, il est nécessaire d'ajouter du dispersant pour réaliser un broyage. L'essai à 70% a nécessité la présence de 0,4% d'A11. Ainsi pour l'ensemble des essais, le taux de dispersant a varié entre 0,4 et 1,2%.

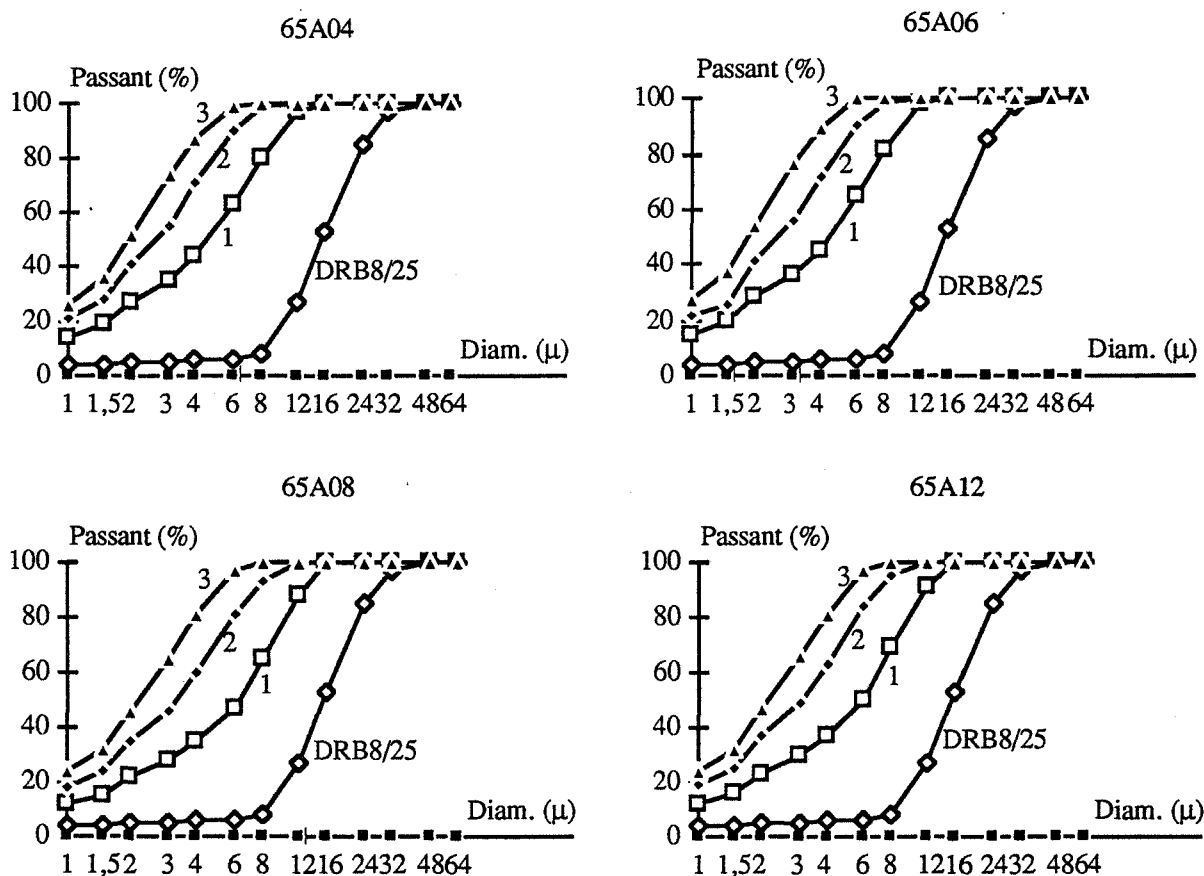


Figure n° III-49 : Répartition granulométrique en fonction du nombre de cycles en présence d'A11 et 65% de dolomie.

Les figures n° III-49 et III-50 présentent les répartitions granulométriques en présence d'acrylon pour trois cycles de broyage. Nous avons porté sur la figure n° III-51 l'évolution du d90, d50 et d25 en fonction du nombre de cycles et de la densité des pulpes.

Si pour les taux de 65% on observe peu d'influence, les résultats obtenus pour 70%



montrent des différences très nettes. La densité des pulpes joue un rôle pour tout le spectre granulométrique et augmente l'efficacité de broyage, très certainement grâce à une contribution notable du phénomène d'attrition, et aussi en raison d'un bon compromis dispersant - surface de solide à couvrir, qui favorise ainsi les phénomènes de désagrégation. On peut déterminer un optimum granulométrique, qui apparaît pour 70% de dolomie et 0,8% d'A11.

Cette observation justifie le choix de 0,8% d'A11 pour l'essai à 72% de dolomie. Les caractéristiques granulométriques sont proches de celles de l'essai 55A08. Nous pouvons dire qu'au delà de 70% de dolomie, le dispersant n'est plus en proportion suffisante pour couvrir l'ensemble de la surface et favoriser ainsi la complète désagrégation.

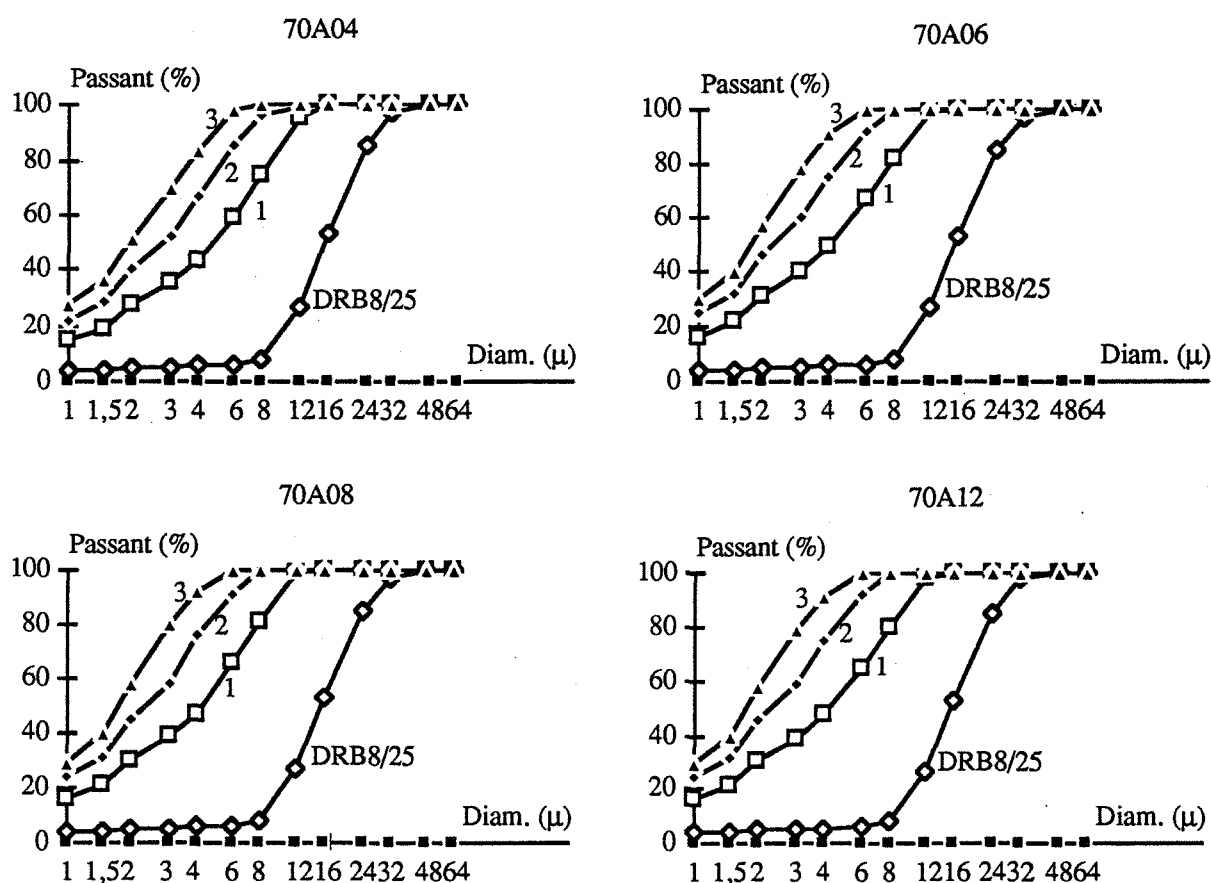


Figure n° III-50: Répartition granulométrique en fonction du nombre de cycles en présence d'A11 et 70% de dolomie.

La figure n° III-52 permet d'examiner l'influence de la concentration de dispersant. L'évolution de ces courbes montre l'importance de la fragmentation des grosses particules.

Le d50 et le d25 suivent une variation similaire : très forte modification entre les deux premiers cycles, plus faible au delà. Le d90 est en diminution constante au cours des cycles de broyage.

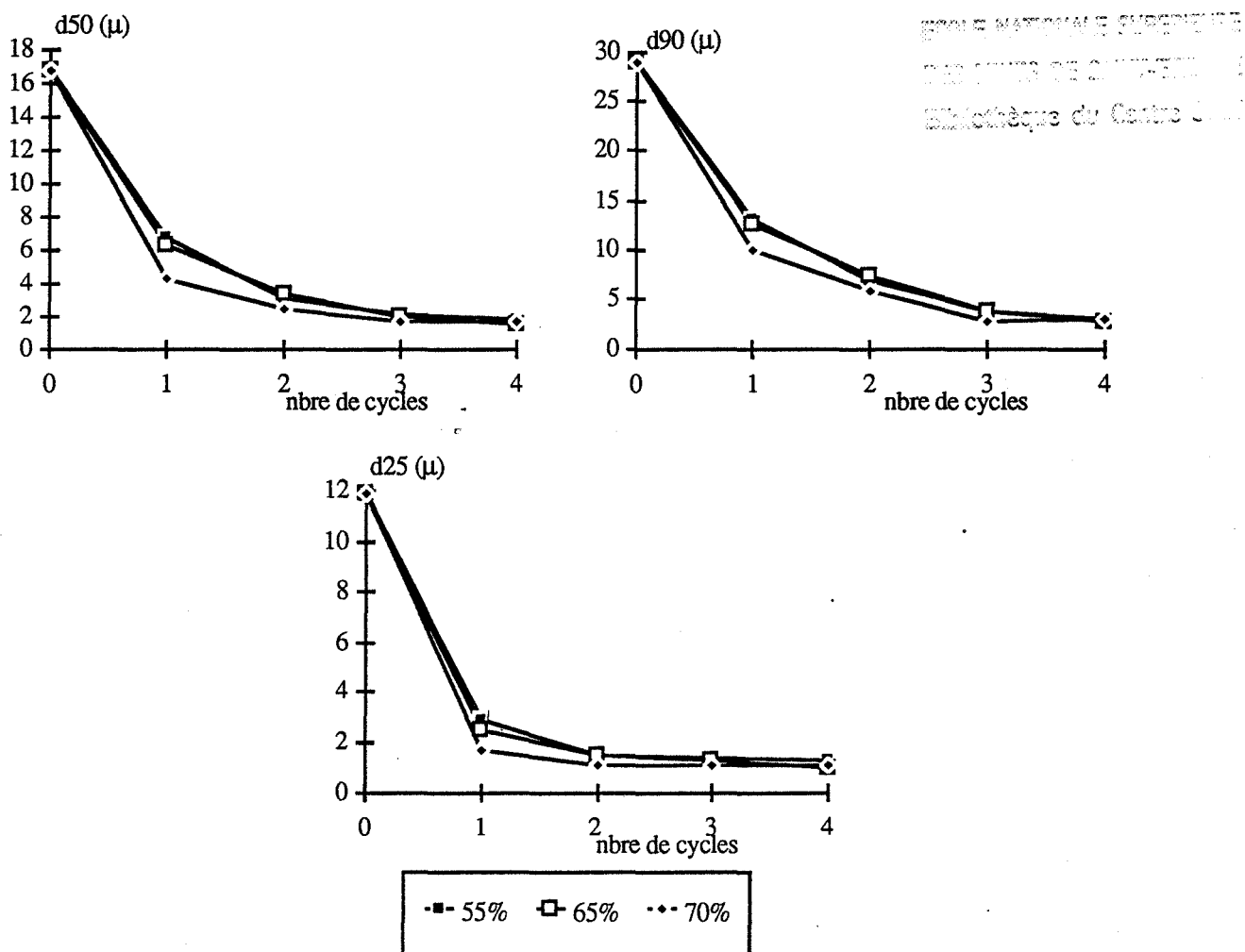


Figure n° III-51 : Evolution du d50, d90 et d25 en fonction du nombre de cycles et de la teneur en dolomie (0,8% de dispersant).

La distinction de deux domaines de concentration, relevés lors de l'étude à 55%, s'estompe avec la densité des pulpes :

- Pour 65%, on note encore deux domaines mettant en évidence le taux optimum de dispersant pour couvrir les surfaces disponibles en fin du premier cycle.

- Pour 70%, nous n'observons plus ce phénomène, l'action du dispersant est favorisé quel que soit le taux d'A11 au cours du premier cycle. Le phénomène de défloculation s'estompe. Le phénomène prépondérant devient la désaggrégation et la cassure des floccs encore existants pour le deuxième et le troisième cycle.

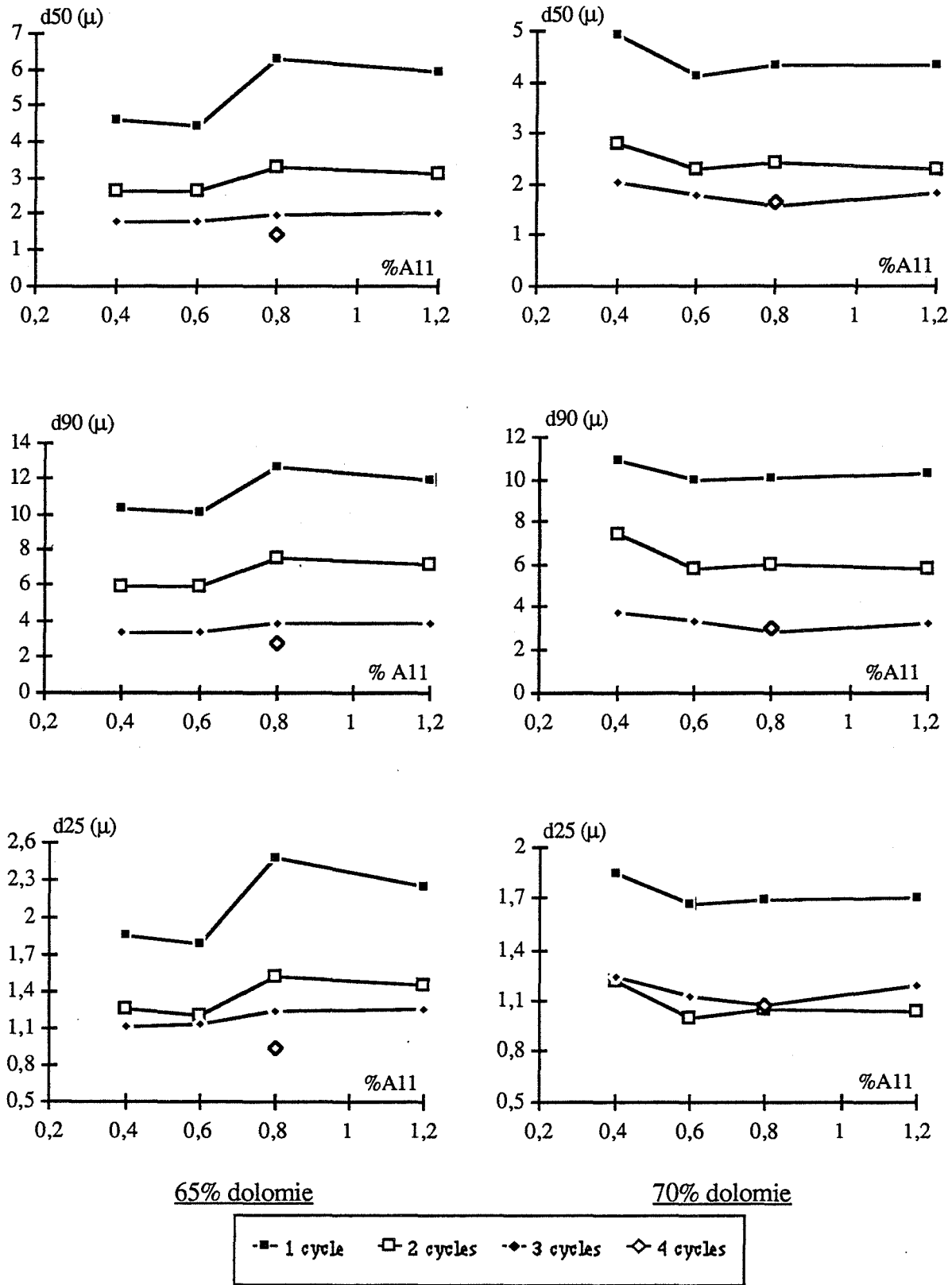


Figure n° III-52 : Evolution du d50, d90, d25 au cours des 4 cycles de broyage en fonction de la teneur en dolomie et en A11.

## II TAUX DE DOLOMIE ET CINETIQUE DE BROYAGE :

### II-1 Densité de pulpe et cinétique de broyage :

L'influence de la densité des pulpes se traduit par une modification très nette de la cinétique de broyage. L'évolution des granulométries grossières qui pouvaient être décrites comme une réaction du premier ordre sont profondément modifiées comme le montrent les courbes sur la figure n° III-53. Les observations granulométriques précédentes ont montré que le broyage était accru en présence dispersant pour des teneurs élevées en solide. Elles confirment et montrent la contribution du phénomène d'attrition de la densité.

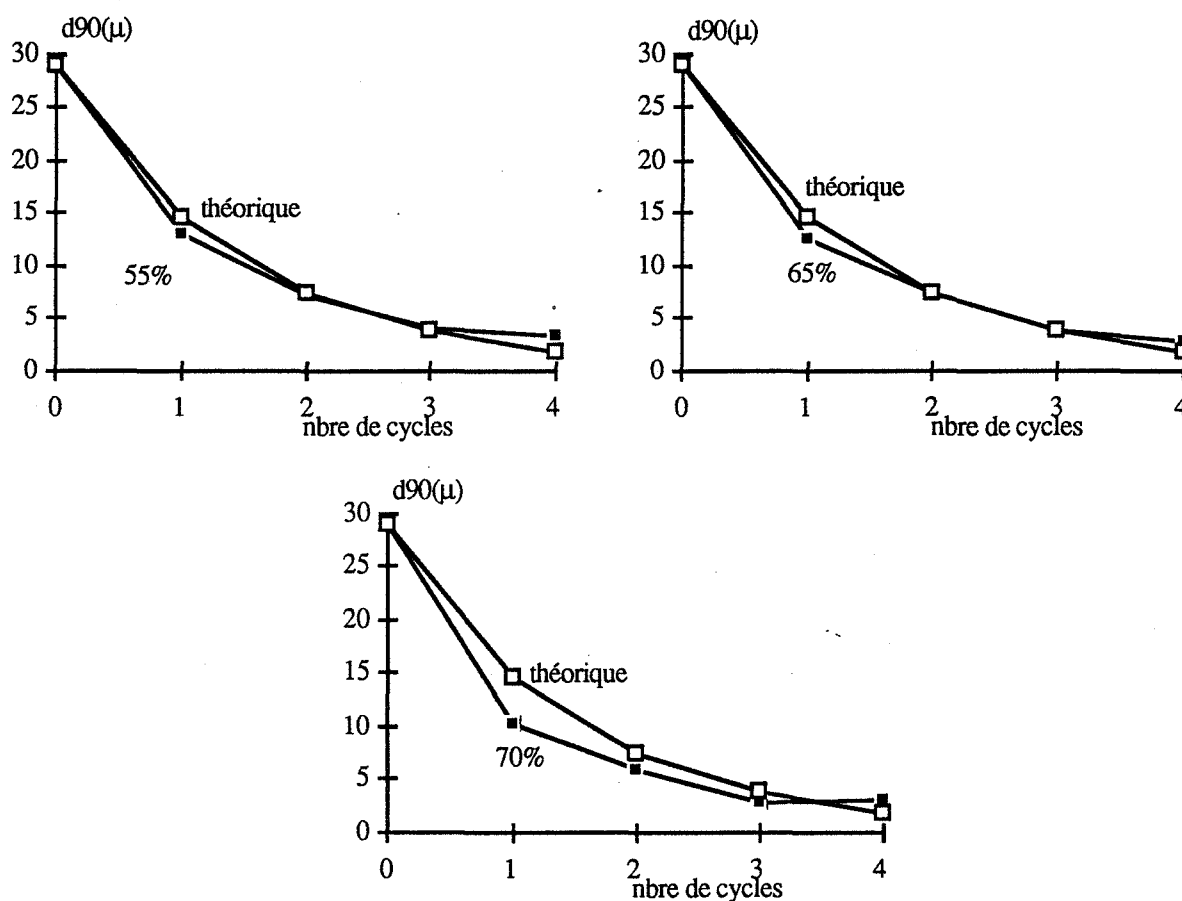


Figure n° III-53 : Evolution comparée du  $d_{90}$  mesuré et théorique en fonction de la teneur en dolomie, pour une réaction du premier ordre.

Nous avons suivi également l'évolution de  $\log(m(t)/m(o))$  en fonction du temps et du nombre de cycles. La contribution de la densité de pulpe est très importante comme le montre la figure n° III-54. Le broyage est toujours non linéaire, avec un accroissement de la vitesse de broyage dès le premier cycle.

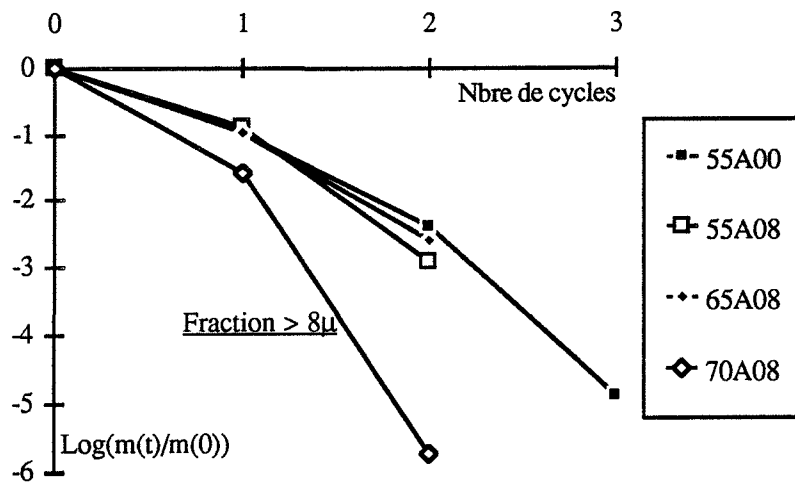


Figure n° III-54 : Evolution du rapport  $\log(m(t)/m(0))$  en fonction du temps de broyage et du taux de dolomie.

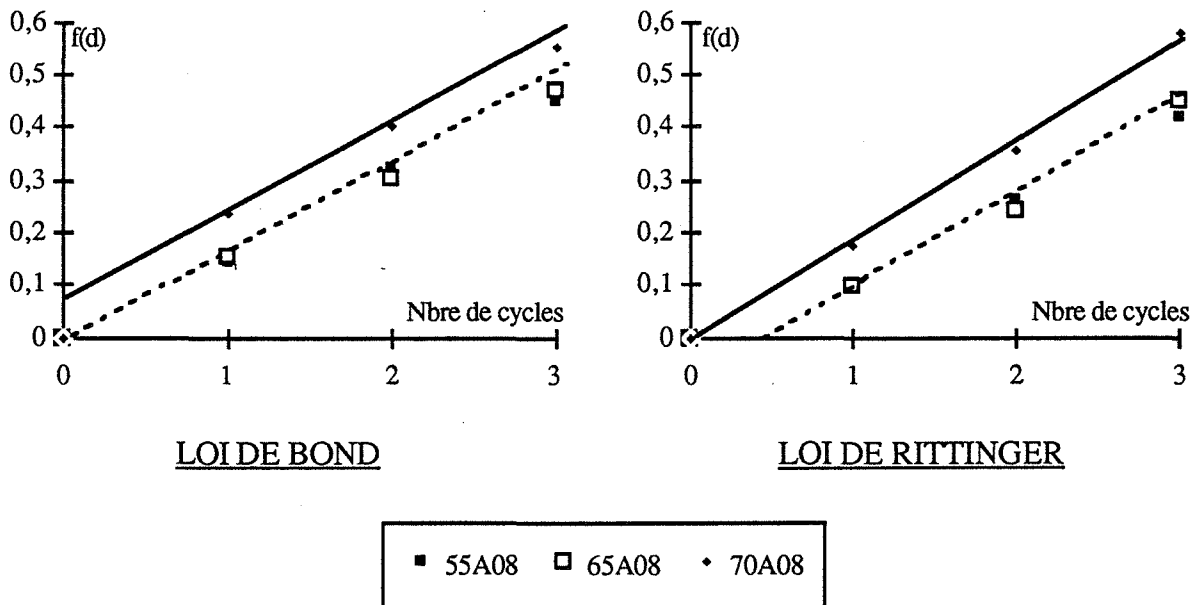


Figure n° III-55 : représentation graphique de la réaction de broyage en fonction du nombre de cycles, dans le cas des lois de Bond et de Ritinger.

## II-2 Densité de pulpe et énergie de broyage :

La figure n° III-55 présentent les résultats obtenus. Les résultats ne sont pas sans conséquence sur les réponses énergétiques. L'utilisation des densités de pulpes de 70% doit être soigneusement examinée du point de vue énergétique.

Jusqu'à des densités de 65%, la loi de Bond est celle qui est la mieux vérifiée. Pour les valeurs de 70% , il faut faire appel à la loi de Rittinger pour décrire l'évolution des surfaces produites par broyage.

## III TAUX DE SOLIDE ET POTENTIEL ZETA :

Nous avons voulu apprécier par la mesure du potentiel zeta, l'effet du taux de solide sur le mode d'action du dispersant A11. Quel que soit le taux de dolomie le potentiel mesuré en présence de dispersants se trouve dans une même zone de potentiel. Les résultats portés sur la figure n° III-56 ne montrent pas de variation particulière.

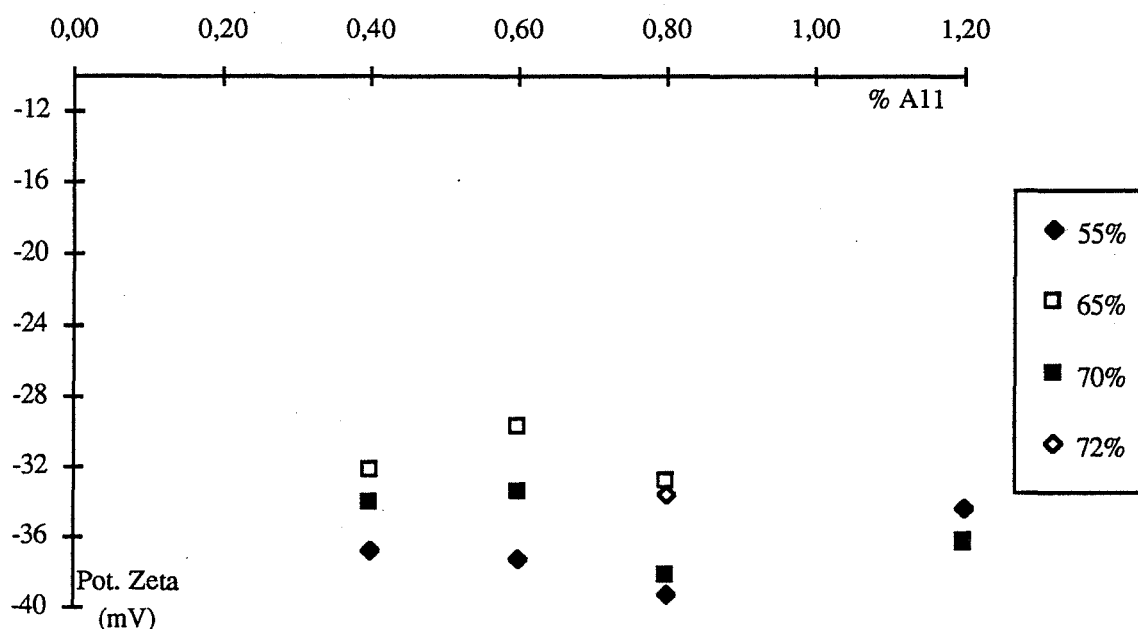


Figure n° III-56 : Evolution du potentiel zeta en fonction de la teneur en dolomie et du taux de dispersant (A11).

Nous constatons l'apparition d'un pseudo-maximum pour un taux de 0,8% d'A11. Ce taux correspond également à l'optimum granulométrique et rhéologique. Le dispersant semble alors en proportion suffisante dans tous les cas pour couvrir le maximum de surface.

L'évolution du potentiel zeta (mV) entre le troisième et le quatrième cycle montre une faible variation du potentiel :

% dolomie	55%	65%	70%	72%
3 Cycles	39,16	32,7	38,08	33,57
4 Cycles	34,65	31,56	33,22	33,57

#### IV COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE ET TAUX DE SOLIDE :

##### IV-1 Analyse de l'allure des rhéogrammes :

Le suivi rhéologique des suspensions montre que les caractéristiques des suspensions étudiées évoluent avec le taux de solide (figure n° III-58 et III-59). L'allure générale des rhéogrammes est identique et quel que soit le taux de solide considéré, l'ajout de dispersant est un facteur favorable à l'écoulement . Dans tous les cas, nous avons toujours une diminution de la viscosité apparente.

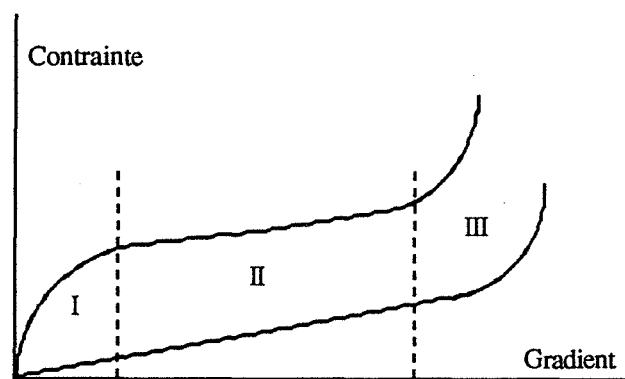


Figure n° III-57 : représentation schématisée du comportement rhéologique des suspensions en fonction de la teneur en dolomie.

Nous pouvons décomposer le comportement en trois zones, dont l'existence est fonction du pourcentage de dolomie étudié (figure n° III-57) .

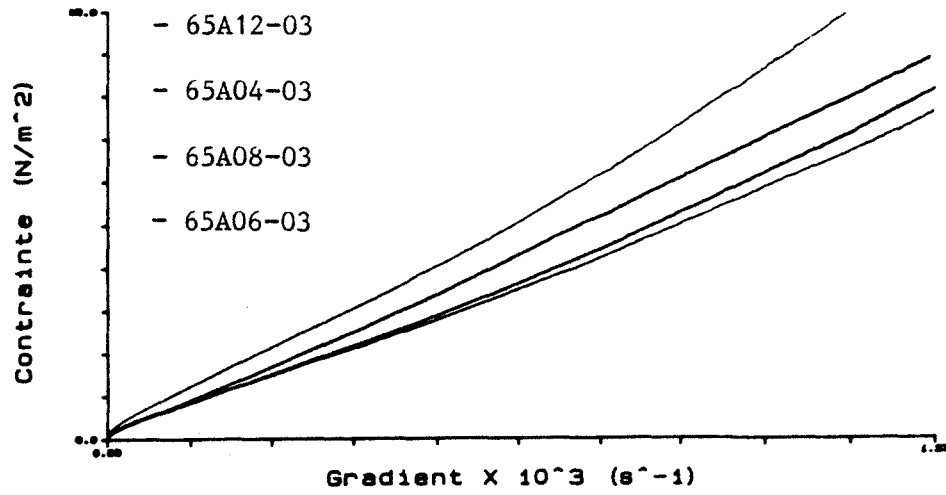


Figure n° III-58 : Rhéogrammes type en fin de troisième cycle pour 65% de dolomie.

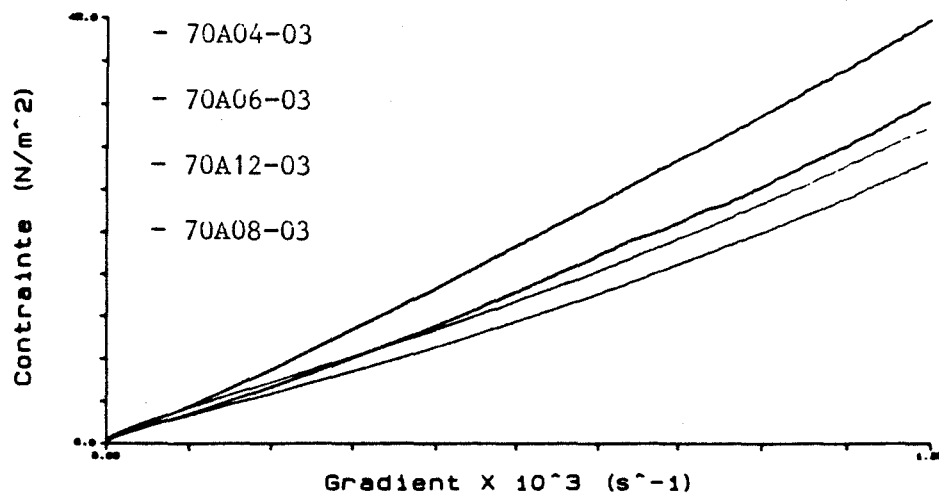


Figure n° III-59 : Rhéogrammes type en fin de troisième cycle pour 70% de dolomie.



- La première zone, qui apparaît pour des teneurs élevées, témoigne de l'existence de faibles agrégats, qu'il faut détruire pour favoriser l'écoulement. Nous avons là un caractère rhéologique de type rhéofluidifiant.

- La seconde zone est commune à toutes les suspensions. Elle s'apparente à un comportement newtonien.

- La dernière, qui s'amplifie avec la teneur en dolomie est assimilable à un comportement rhéoépaississant. Ce phénomène peut être attribué à plusieurs effets : soit à un effet de gêne stérique voire d'enchevêtrement des boucles de polymère, soit à des répulsions trop fortes entre les particules, soit à une sédimentation des particules et une modification de la suspension étudiée.

Le rhéogramme 70A08/03 se trouve au dessus de celui de l'essai 72A08/03 pour les forts gradients. Ceci doit être relié avec l'augmentation importante de la surface spécifique à 70% de dolomie. La modification de la viscosité est due à un comportement non newtonien important, responsable de la contribution pseudo-autogène dans le broyage (figure n° III-62).

#### IV-2 Evolution de la viscosité en fonction du taux de dispersant :

Nous avons tracé les courbes représentant l'évolution de la viscosité apparente (relevée à  $100\text{s}^{-1}$ ) en fonction du taux de dispersant (figure n° III-60).

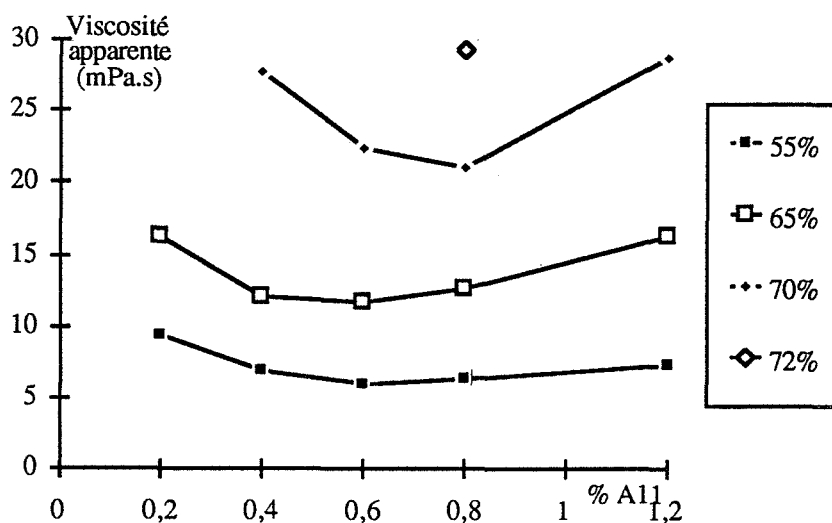


Figure n° III-60 : Viscosité apparente (relevée à  $100\text{s}^{-1}$ ) en fonction du taux de dolomie et de dispersant.

Le minimum relevé pour une teneur de dolomie de 55% est modifié pour des teneurs supérieures en dolomie. Pour un pourcentage de dolomie de 65% et au delà, le minimum est décalé et se trouve pour un ajout de 0,8% d'A11. Nous avons pu mener un essai à 72% avec 0,8% d'A11(cf paragraphe granulométrie).

La viscosité apparente augmente avec la teneur en solide, mais reste toujours inférieure à celle relevée pour l'essai à 55% de dolomie, sans dispersant (185,5 Pa.s).

## V SURFACE SPECIFIQUE, DISPERSANT ET DENSITE DES PULPES :

Sur les essais avec 0,8% d'A11, nous avons réalisé un cycle supplémentaire de broyage. A partir du troisième cycle, l'évolution des courbes granulométriques est difficile à interpréter. Nous avons donc utilisé les mesures de surface spécifique pour décrire les processus.

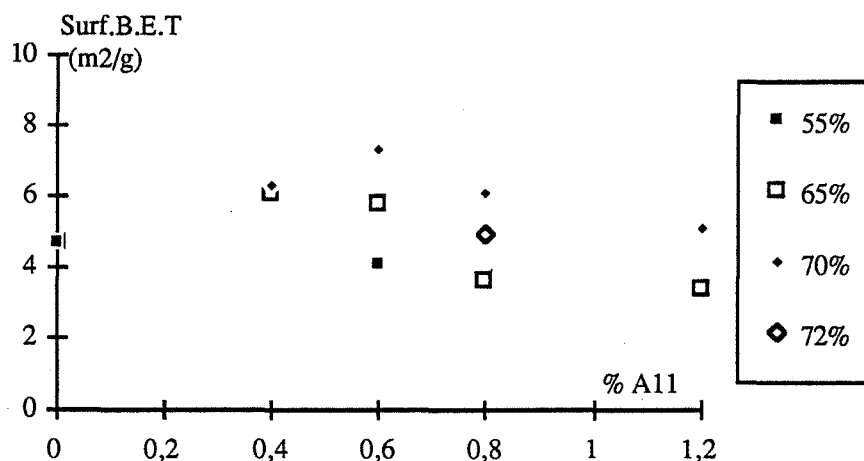


Figure n° III-61 : Surface B.E.T en fonction de la teneur en A11 et en dolomie.

Nous avons porté sur la figure n° III-61, les surfaces spécifiques obtenues après le troisième cycle en fonction de la teneur en dispersant. Les valeurs les plus élevées l'ont été pour les suspensions à 70% confirmant la part effectivement prise par le solide dans le broyage devenant pseudo-autogène. L'évolution de la surface spécifique est identique à celle de la granulométrie quel que soit la teneur en dolomie et en dispersant.

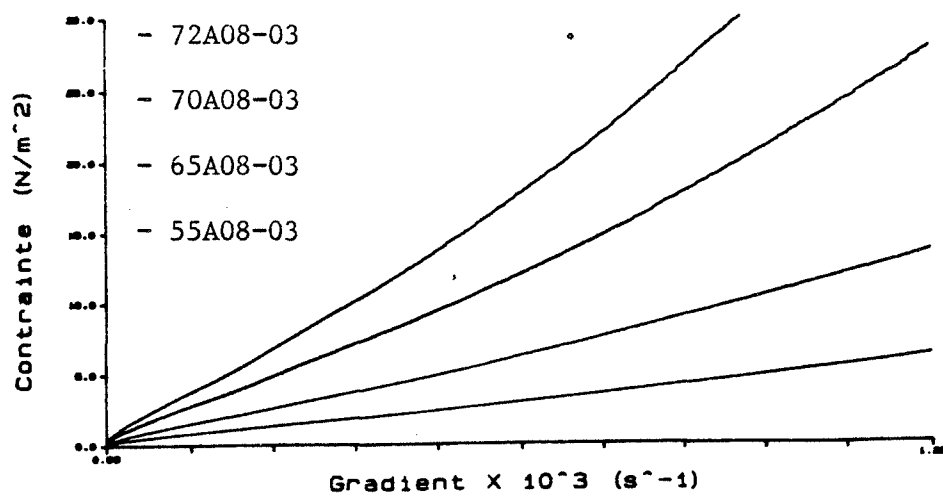


Figure n° III-62 : Rhéogrammes obtenus en fin de troisième cycle en fonction du taux de dolomie (0,8% d'A11).

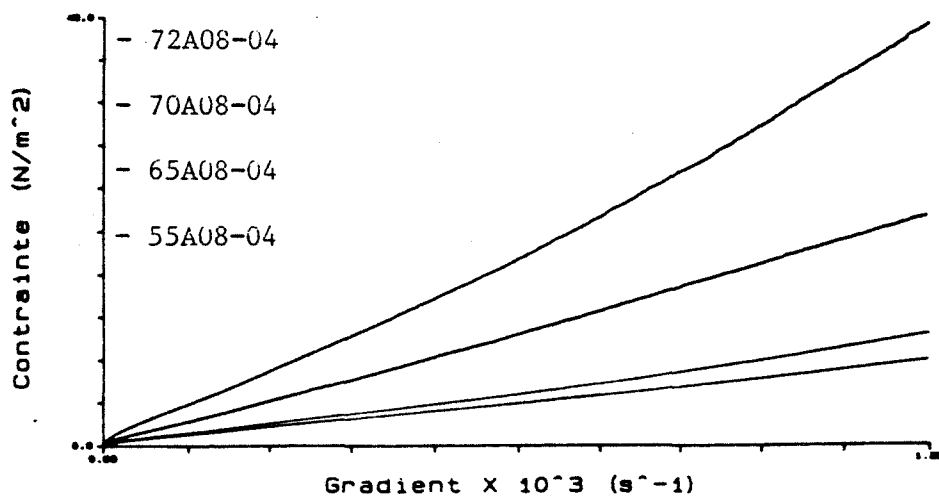


Figure n° III-63 : Rhéogrammes obtenus en fin du quatrième cycle en fonction du taux de dolomie (0,8% d'A11).

Nous avons comparé l'évolution de la surface spécifique entre le troisième et le quatrième cycle de broyage (tableau n° III-7). Jusqu'à des teneurs de 65% le gain entre les deux derniers cycles peut atteindre un doublement de la surface, au delà l'accroissement est beaucoup plus faible. On retrouve encore l'effet bénéfique du dispersant, qui dans le premier cas se trouve en proportion suffisante pour favoriser l'écoulement et l'action de broyage. Pour le deuxième groupe de suspensions, le dispersant n'est plus disponible pour favoriser le broyage en raison du couple surface - taux de dispersant.

% dolomie	55%	65%	70%	72%
3 Cycles	3,7	3,6	6,1	4,9
4 Cycles	7,3	8,3	8,1	5,6

Tableau n° III-7 : Evolution de la surface spécifique B.E.T ( $m^2/g$ ) entre les deux derniers cycles.

Les figures n° III-62 et III-63 présentent les rhéogrammes obtenus après les deux derniers cycles. Ils confirment le rôle de la densité des pulpes rapportée à la surface spécifique.

L'augmentation de la viscosité est la plus importante pour 72% de dispersant. ceci est en accord avec le déficit en dispersant déjà mentionné lors du 3<sup>ème</sup> cycle. Ce déficit limite donc l'action de broyage.

On peut résumer le comportement grâce aux figures n° III-64 et III-65. La densité des pulpes pour les faibles cycles joue un rôle important dans le broyage et favorise la création des surfaces. Lors du broyage prolongé, la densité des pulpes associée à un développement de la surface spécifique provoque un comportement non newtonien. La densité de pulpe dissipe une grande partie de l'énergie et défavorise le broyage.

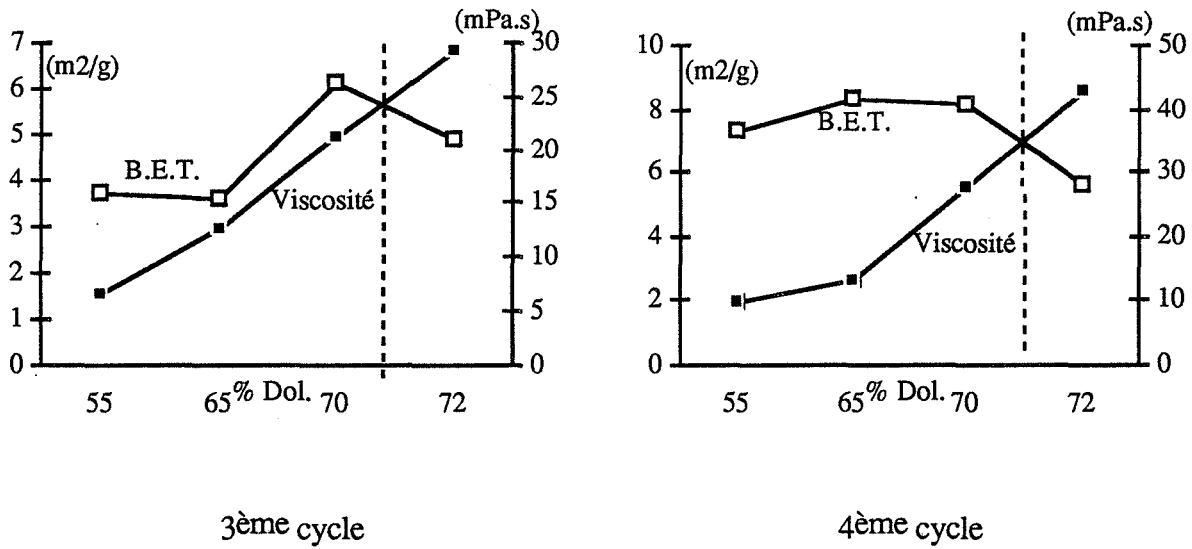


Figure n° III-64 : Evolution de la surface B.E.T et de la viscosité apparente ( $100 \text{ s}^{-1}$ ) au cours des deux derniers cycles (0,8% d'A11).

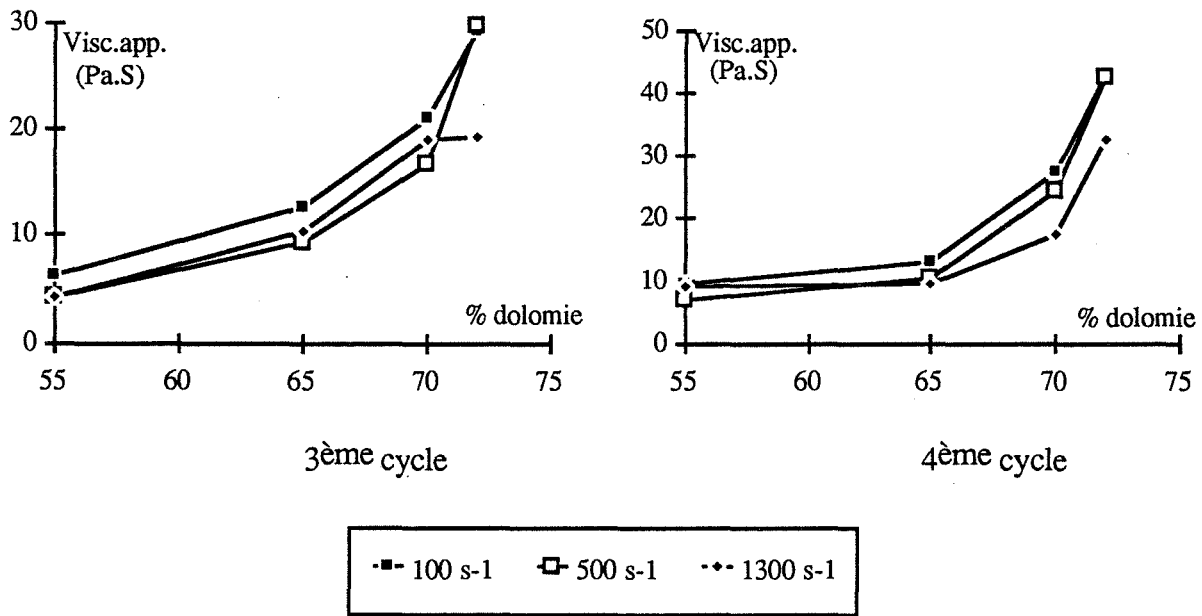
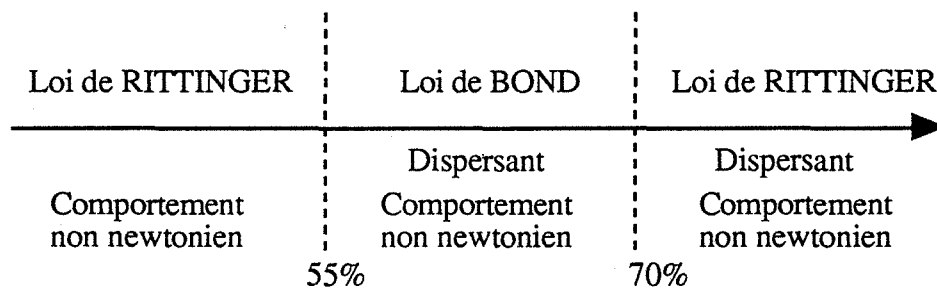


Figure n° III-65 : Variation de la viscosité apparente (0,8% d'A11) pour différents gradients au cours des deux derniers cycles.

## VI CONCLUSIONS :

l'étude sur le comportement des dispersants, lors du broyage, en fonction de la teneur en solide, a mis en évidence plusieurs résultats importants:

- Le dispersant a dans le broyage un rôle essentiellement rhéologique.
- Avec des fortes teneurs en dolomie, l'action du dispersant est plus importante dès les premiers cycles de broyage en raison du bon compromis rhéologie - taux de dispersant.
- Lors de broyage prolongé, on voit apparaître un optimum en solide, au delà duquel les gains observés au niveau granulométrique sont faibles et les caractéristiques rhéologiques évoluent de façon défavorable. Dans le cadre de notre étude cet optimum se situe entre 65 et 70%.
- La consommation énergétique, dans un large domaine de concentration permet de vérifier le passage de la loi de Rittinger à la loi de Bond, en présence de dispersant. Pour les fortes densités on retrouve la loi de Rittinger :



## D - BROYAGE HUMIDE ET PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES :

Nous ne reviendrons pas sur les mesures de densité et de surface spécifique exposées dans les chapitres précédents. La variation de la densité ne pouvait pas être reliée à un quelconque effet du broyage, elle relève du séchage des échantillons. La surface spécifique est une fonction des paramètres de broyage.

Nous avons examiné le comportement thermique, les spectres de diffraction X ainsi que les spectres infrarouges des produits broyés.

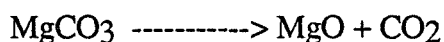
## I EVOLUTION DU COMPORTEMENT THERMIQUE :

L'ensemble de ces expériences a été réalisé grâce au module Setaram TGDTA92 et selon la procédure suivante : montée de 20°C à 1300°C, avec une vitesse de chauffe de 10°C/mn, sous air.

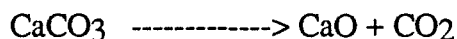
### I-1 Effet du broyage humide :

Nous avons comparé le produit de départ (DRB8/25) au produit broyé sans dispersant (référence 55A00) (figure n° III-66). Le thermogramme met en évidence l'existence de deux phénomènes endothermiques accompagnés de deux pertes de masse :

- le 1<sup>er</sup> pic correspond à la décomposition du carbonate de magnésium :



- le 2<sup>ème</sup> pic traduit la décomposition du carbonate de calcium :



L'allure générale du thermogramme est conservée par rapport au produit de départ. Cependant nous observons quelques modifications au niveau des températures de décomposition. La première réaction semble se manifester à une température plus basse (température du sommet de pic), alors que la seconde se déroule autour de la même température.

Pour l'essai 55A00, l'amorce de décomposition se situe entre 450 et 500°C. Pour le DRB8/25 cette réaction ne débute qu'aux environs de 650°C. Cette différence de comportement est à relier à l'influence de la dimension du grain sur l'équilibre solide - gaz.

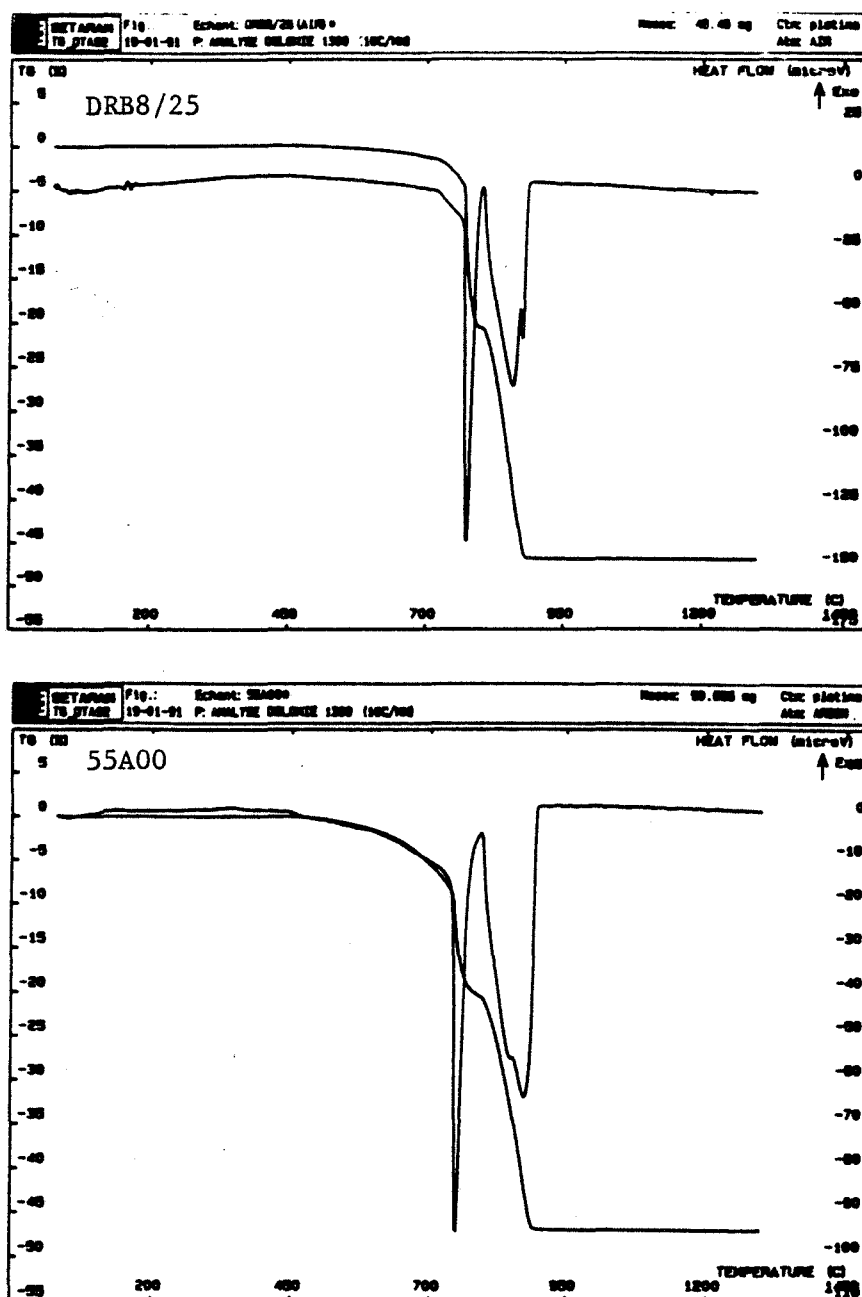


Figure n° III-66 : Thermogrammes de DRB8/25 et 55A00.

Les variations de masse correspondant aux deux décompositions sont identiques dans les deux cas, comme l'on peut le voir sur le tableau n° III-8.

REF.	DRB8/25	55A00
1ère décomposition	-20,6%	-20,6%
2ème décomposition	-26,3%	-26,5%

Tableau n° III-8 : Variation des pertes de masse en fonction du broyage.



**Nous n'avons pas observé de phénomènes de décarbonatation à l'issue de la fragmentation.**

### I-2 Comportement thermique des produits broyés en présence d'A11 :

Aux deux phénomènes de décomposition évoqués précédemment s'ajoute une réaction exothermique (figure n° III-67). L'apparition de cette réaction , aux environs de 350°C rend compte du dégagement et de la décomposition du polyacrylate de sodium adsorbé à la surface du produit broyé. L'importance de ce pic n'a pu être reliée à la quantité de dispersant introduit lors du broyage.

La présence d'A11 abaisse la température de la première décomposition qui se manifeste à 646°C (772°C pour le DRB8/25), la température de la seconde n'est pas modifiée et apparaît à 867°C (857°C pour le DRB8/25).

**L'ensemble des mesures ATG montre que quel que soit la teneur en solide et en dispersant, le broyage n'entraîne aucune modification. Nous n'avons pas retrouvé les comportements signalés dans la littérature (35, 36, 43, 44).**

Les courbes d'analyse thermique du DRB8/25 mis en suspension et agité en présence de dispersant présentent des analogies étroites avec les produits broyés (figure n° III-68).

**L'abaissement du premier pic ne peut donc pas être attribué à des effets de broyage mais à une réaction chimique du dispersant sur le solide en suspension.**

### I-3 Effet du PNMS sur le comportement thermique :

L'enregistrement du signal ATD ATG (figure n° III-69) traduit un comportement similaire à ceux obtenus avec l'A11. Les pertes de masse restent inchangées. Nous avons une modification des températures de réaction et de quantité de chaleur dégagée. Nous aboutissons aux mêmes conclusions que pour l'A11. Le PNMS affecte moins la décomposition qui est moins abaissée qu'en présence d'A11. L'affinité physicochimique est plus faible que celle de l'acrylon.

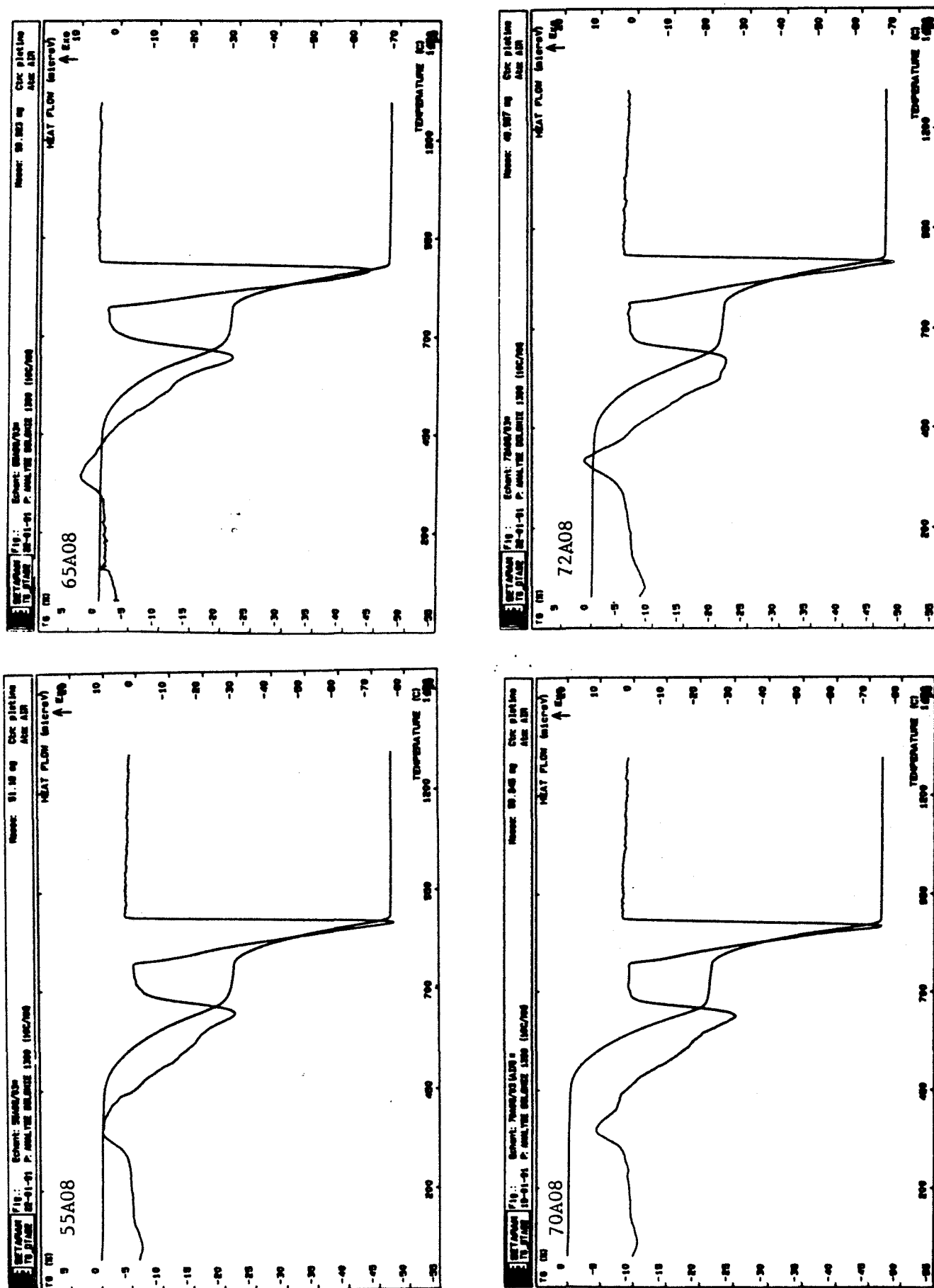


Figure n° III-67 : Thermogrammes de 55A08, 65A08, 70A08 et 72A08.

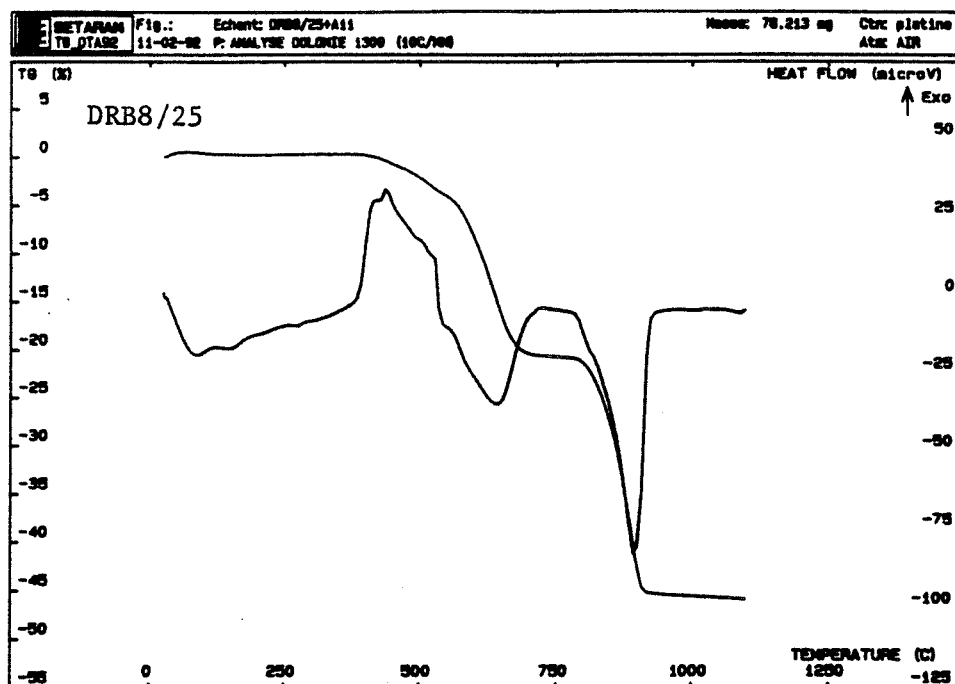


Figure n° III-68 : Thermogramme de DRB8/25 mise en suspension.

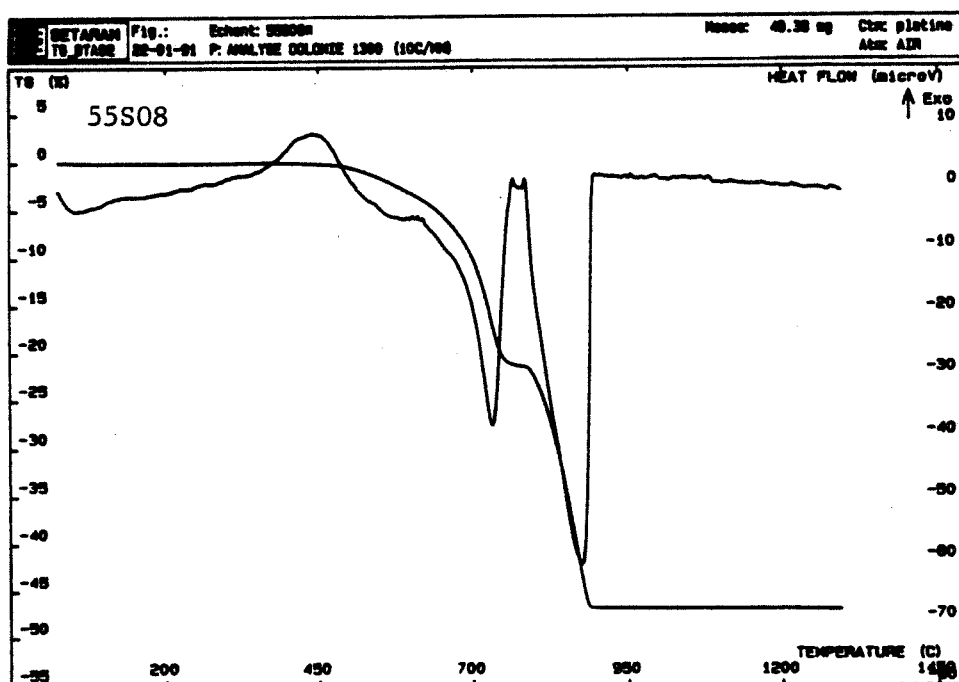


Figure n° III-69 : Thermogramme de 55S08.

Le broyage modifie faiblement le comportement thermique des produits broyés. Le broyage humide accélère la décomposition par une modification de l'état de surface. La présence de dispersant ne modifie pas les thermogrammes. Nous avons une intervention de type physicochimique du dispersant qui a une influence sur la vitesse de décomposition.

## II EVOLUTION DES PICS DE DIFFRACTION X :

Nous nous sommes attachés à suivre la variation de la largeur à mi hauteur des pics de diffraction X. Cette valeur donne une information quant à l'état d'amorphisation des produits étudiés. Ainsi nous avons pu qualifier l'effet du broyage.

Nous avons suivi la valeur de cette largeur sur le pic le plus intense du diffractogramme de la dolomie. Ce pic correspond au plan 104. L'ensemble des valeurs est regroupé dans le tableau n° III-9 et visualisé sur la figure n° III-70.

A la lecture de ce tableau, nous pouvons dire que le broyage n'induit pas de fortes modifications sur l'état de cristallisation du produit. Nous ne constatons pas d'amorphisation et pas de modifications fondamentales.

REF.	DRB8/25	55A00	55A08	55S08	65A08
Largeur à mi -hauteur	0,14	0,2	0,25	0,2	0,22

Tableau n° III-9 : Evolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la teneur en solide (0,8% d'A11).

## III SPECTRES I.R ET BROYAGE PAR VOIE HUMIDE :

Une autre possibilité d'apprécier l'effet du broyage sur l'état de désorganisation de la dolomie reste le suivi des spectres I.R.. Notre analyse s'est limitée à une comparaison entre le DRB8/25 (produit de départ) et le produit le plus finement broyé par voie humide. L'allure générale des spectres (figure n° III-71 et III-72) montre que le broyage a peu d'effets sur ces caractéristiques. Nous retrouvons les mêmes bandes de vibration.

Le suivi du coefficient de désordre, défini par Bachiorrini et Murat (39), s'il montre une diminution de la hauteur du pic, ne traduit pas de phénomènes d'élargissement. Ce coefficient est de  $663\text{ cm}^{-1}$  pour le DRB8/25, il n'est plus que de  $163\text{ cm}^{-1}$  pour le produit broyé.

Cette différence peut être attribuée à la finesse du produit et aussi à une modification de l'état de surface, comme on a pu le remarquer avec la diffraction X.

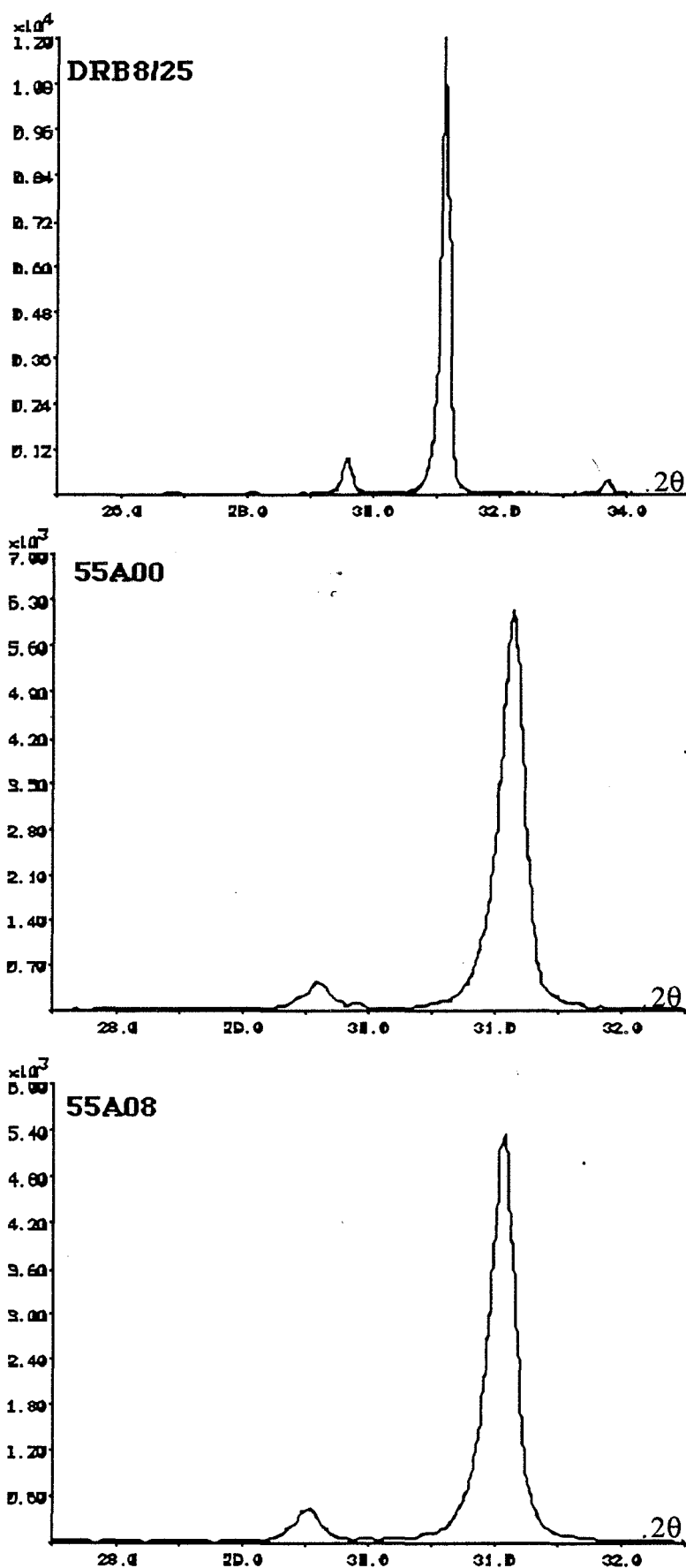


Figure n° III-70 : Diffractogrammes réduits des essais 55A00, 55A08 et 55S08.

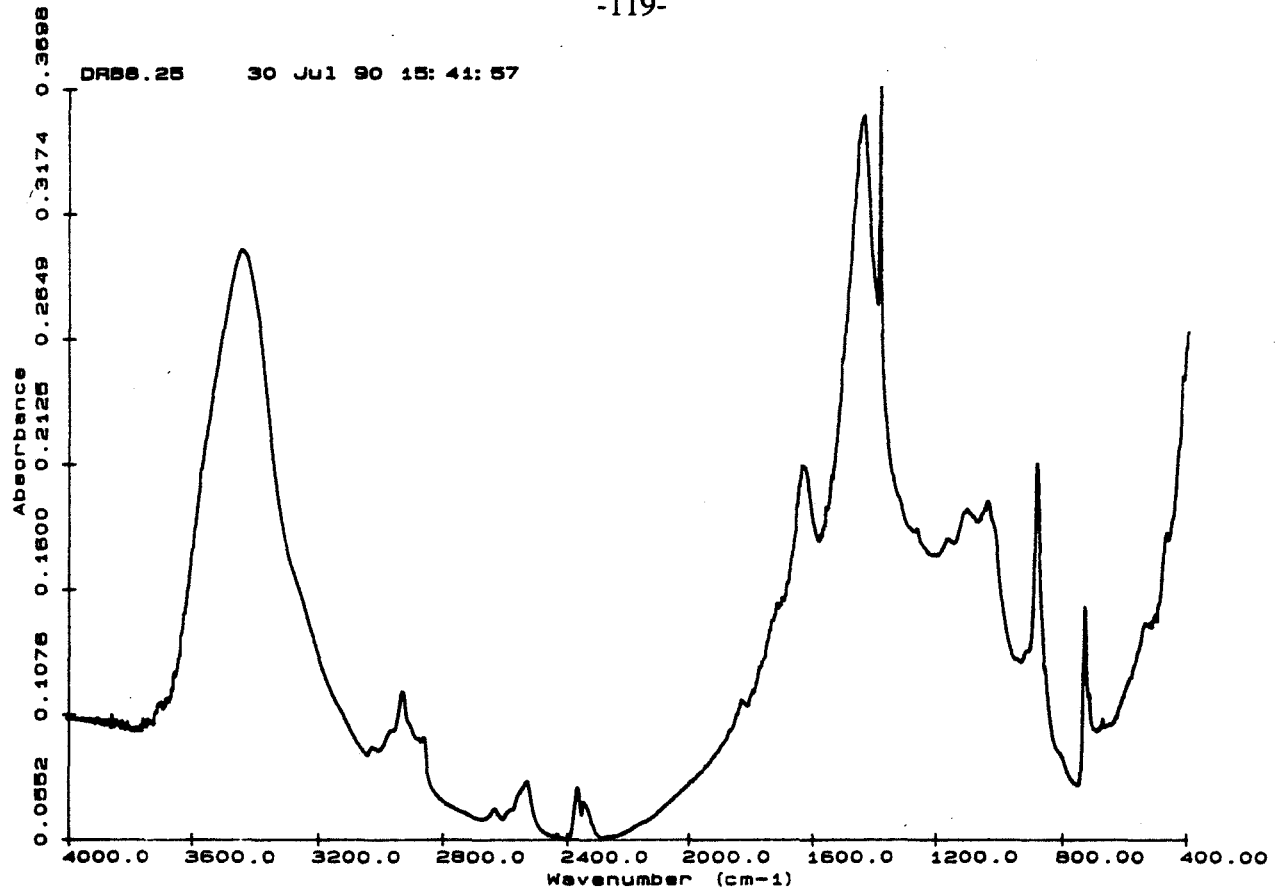


Figure n° III-71 : Spectre Infra rouge de la dolomie DRB8/25.

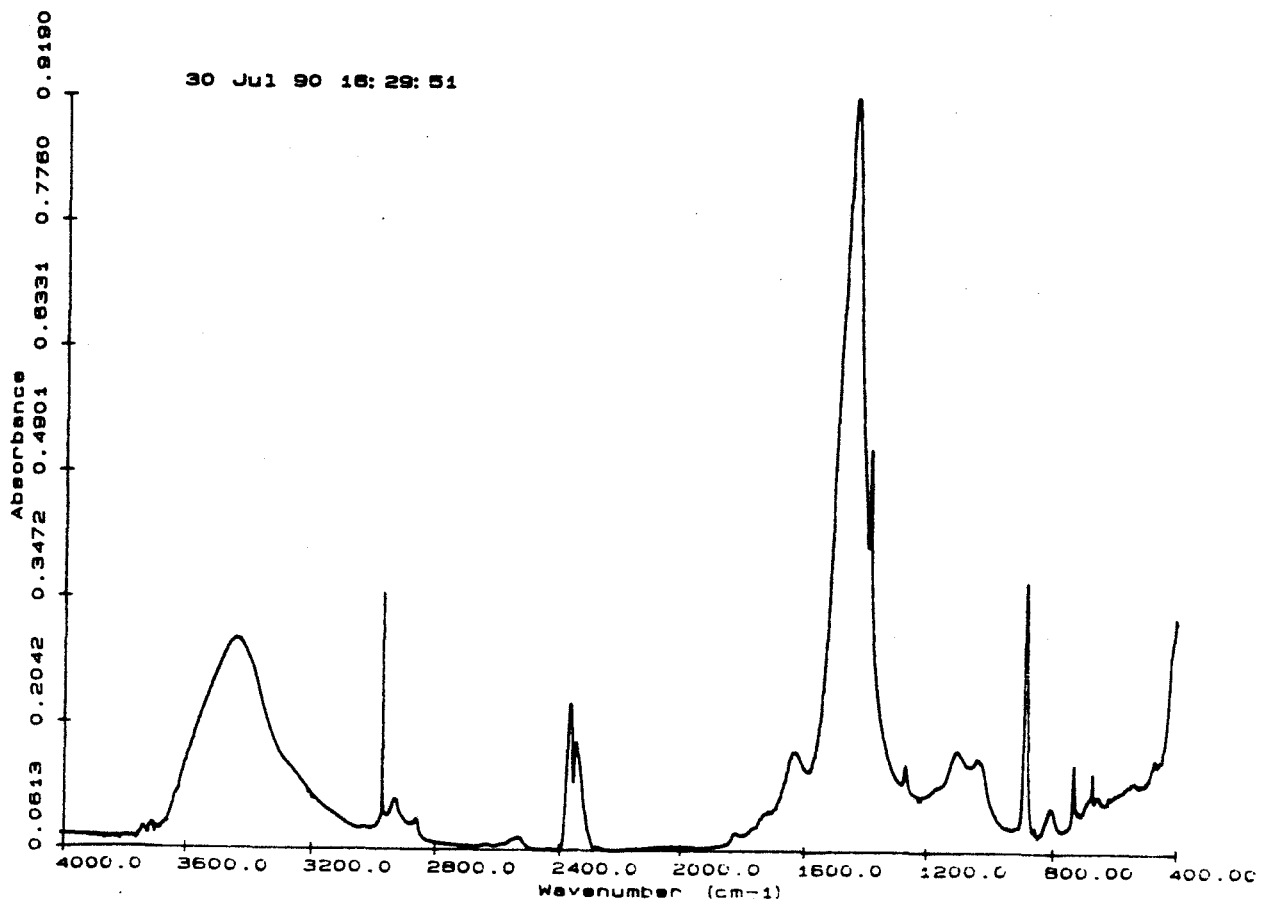


Figure n° III-72 : Spectre Infra rouge de l'essai de broyage par voie humide 55A00.

#### IV CONCLUSIONS :

L'évolution des propriétés physico-chimiques en fonction du broyage, fait apparaître les conclusions suivantes :

Nous n'observons pas de modifications importantes du comportement thermique des produits broyés notamment au niveau de la décarbonatation.

En broyage humide sans dispersant, les diagrammes de RX et les spectres I.R. sont peu perturbés et les températures de décarbonatation sont légèrement affectées. Les abaissements peuvent être facilement expliqués par la variation granulométrique des produits étudiés.

En présence de dispersant, la dolomie présente un abaissement de la décomposition du carbonate de magnésium, très important pour l'A11, plus faible pour le PNMS. Cet abaissement est lié à l'affinité du cation  $Mg^{2+}$  pour le polyacrylate de sodium. Il peut être corrélé aux phénomènes de défloculation et de rhéologie.

On peut postuler que la réaction dolomie -polymère est essentiellement régie par les sites cationiques du magnésium.

# LE BROYAGE A JETS D'AIR





## LE BROYAGE A JETS D'AIR

Les résultats obtenus lors du broyage humide pouvaient être largement expliqués par le caractère pseudo-isotherme du broyeur par l'existence d'un fluide, par la diminution des temps de séjour. De nombreux travaux signalent l'apparition de phénomènes mécano-chimiques dans le broyage à sec. Nous nous sommes intéressés au broyage micronique à sec, à travers la technologie par jets d'air.

Dans un premier temps, nous présenterons la technologie de broyage à jets d'air. Nous nous attarderons dans un deuxième temps sur la description et le comportement du broyeur ALPINE AFG100-50ATP. La troisième partie consistera à suivre les effets du broyage sur les caractéristiques des poudres obtenues. Nous terminerons par l'étude de l'effet du broyage à sec sur le comportement rhéologique de ces produits.

### IV-1 LES TECHNOLOGIES A JETS D'AIR :

La demande en produits finement divisés ayant fortement augmenté, il a été nécessaire de développer des nouvelles techniques de micronisation. A ce stade du broyage (diam. < 20 $\mu$ ), les broyeurs classiques qui font appel aux charges broyantes montrent leurs limites technologiques : la consommation énergétique augmente dans des proportions déraisonnables, le mécanisme de broyage mis en jeu n'est plus opérationnel, les temps de séjour deviennent élevés.....

Le développement industriel des techniques à jets d'air, dans les années 1970, a permis de répondre à l'attente de nombreux secteurs industriels. De tels broyeurs sont utilisés dans de nombreux domaines aussi variés que le traitement des charges minérales, les produits pharmaceutiques, l'agro-alimentaire,.....

L'originalité de la technologie à jets d'air résulte de l'utilisation de l'énergie cinétique transmise par les jets d'air comprimé. Cette énergie permet d'accélérer le mouvement des

particules, le broyage est alors réalisé grâce aux chocs entre les particules ou par la projection des particules sur une cible.

on distingue quatre familles de broyeurs à jets d'air (93) :

- Les broyeurs à jets d'air à chambre circulaire (figure n° IV-1) :

Le plus connu est le JET-O-MIZER. L'alimentation se fait tangentielle au fluide gazeux. Ce broyeur permet d'obtenir des finesses comprises entre 0,25 et 3 $\mu$ . Sur le même principe a été développé plus récemment par la société ALPINE, L'AS200.

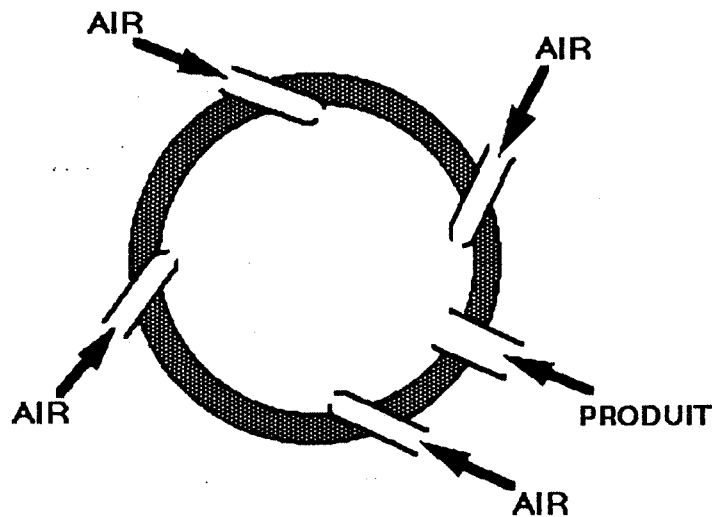


Figure n° IV-1 : Broyeur à jets d'air tangentiels (ALPINE type AS et JET O MIZER).

- Les broyeurs à jets d'air opposés (figure n° IV-2) :

Dans ce cas les particules et le gaz vecteur sont accélérés dans le même circuit et pénètrent dans une zone de broyage très réduite. Un tel système a permis d'abaisser considérablement les coûts énergétiques du broyage. Le seul modèle connu est le broyeur FINNPULVA type FB.

- Les broyeurs à jets d'air opposés et à lit fluidisé (figure n° IV-3) :

La position des buses d'air comprimé entraîne la fluidisation des particules suivie de la fragmentation des particules entre elles. On rencontre l'ALPINE AFG et le POITTEMILL type BLF.

- Les broyeurs à cibles :

Cette technique de micronisation est très consommatrice d'énergie. Son action résulte du choc des particules accélérées sur une cible (NIPPON TARGET JET MILL).

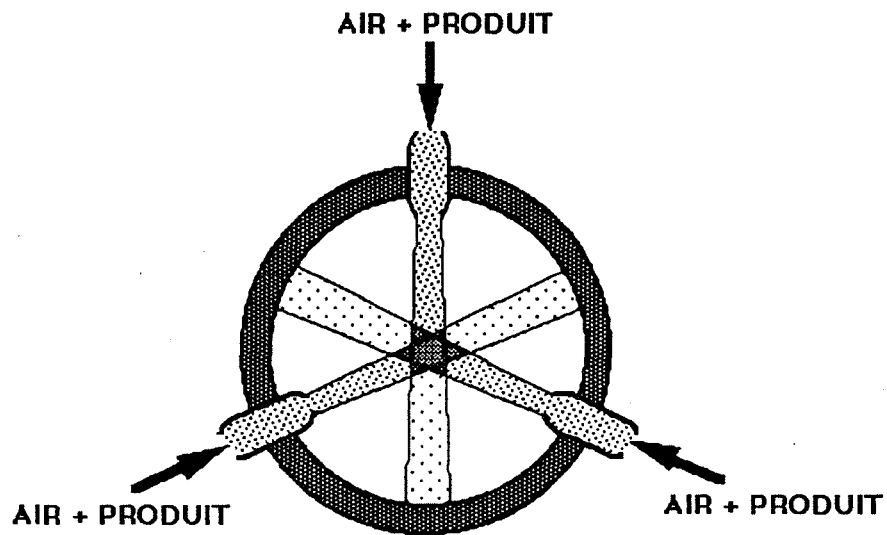


Figure n° IV-2 : Broyeur à jets d'air opposés biphasiques (FINNPULVA type FP).

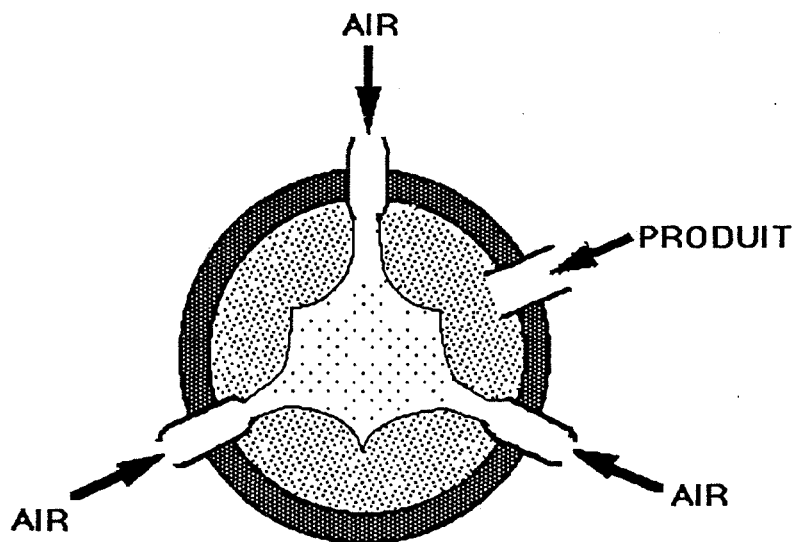


Figure n° IV-3 : Broyeur à jets d'air opposés (ALPINE type AFG et POITTEMILL type BLF).

Le choix d'un broyeur à jets d'air par rapport à un système classique est lié à de nombreux avantages : le broyage et la classification sont réalisés en une seule opération (pas de surbroyage), un tel système de part son mode de fonctionnement évite toute contamination du produit, il est possible de travailler sous atmosphère contrôlée, ces systèmes sont moins consommateur d'énergie.

## **IV-2 LE BROYEUR A JETS D'AIR ALPINE AFG100 - 50ATP :**

L'ALPINE AFG100 est un broyeur à jets d'air opposés et à lit fluidisé, combiné à un microsélecteur Turboplex 50ATP de haute précision. Ce broyeur peut être considéré comme un pilote de laboratoire.

### **IV-2-1 Caractéristiques techniques et principe de fonctionnement :**

L'ensemble de ce dispositif de broyage, dont les caractéristiques techniques sont regroupées dans le tableau n° IV-1. est composé des parties suivantes :

- 1- une trémie d'alimentation,
- 2- une zone de broyage composée de buses (figure n° IV-4),
- 3- un sélecteur,
- 4- un cyclone qui favorise la récupération des particules micronisées,
- 5- un système de filtre pour débarrasser l'air des micropoussières. On y récupère une fraction dite ultrafine.

L'alimentation d'air mentionnée dans ce tableau a été calculée pour des buses de 1,9mm. Il est possible d'adapter d'autres buses de diamètre : 3, 4, 5 et 6,3 mm.

Bien qu'il soit possible de traiter des produits de granulométrie très élevée, la meilleure réponse (temps de broyage-finesse) est obtenue pour des granulométries proches de 100 à 150  $\mu$ .

### **Principe de fonctionnement :**

Le produit traité est introduit dans la chambre de broyage par l'intermédiaire d'une vis d'alimentation. Le produit est alors fluidisé à l'aide des buses d'air comprimé, opposées les unes par rapport aux autres. Les particules entraînées par les jets sont accélérées et projetées les unes contre les autres dans la zone d'intersection des jets d'air, ce qui produit l'étape de fragmentation par autopercussion.

Diamètre de la chambre de broyage	100 mm
Volume de la chambre de broyage	0,8 l
Diamètre des buses(x3)	1,9 mm
Alimentation en air(Q)	25 à 150 Nm <sup>3</sup> /h
Pression de broyage	3 à 9 bar
Vitesse limite du sélecteur	16000 à 22000 t/mn
Granulométrie d'entrée	d <sub>97</sub> < 5 mm
Débit de broyage	0,1 à 100 kg/h
Finesse de broyage	d <sub>50</sub> = 1 à 6 µm d <sub>97</sub> = 2 à 120 µm

Tableau n° IV-1: Caractéristiques techniques du broyeur ALPINE AFG100 - 50ATP.

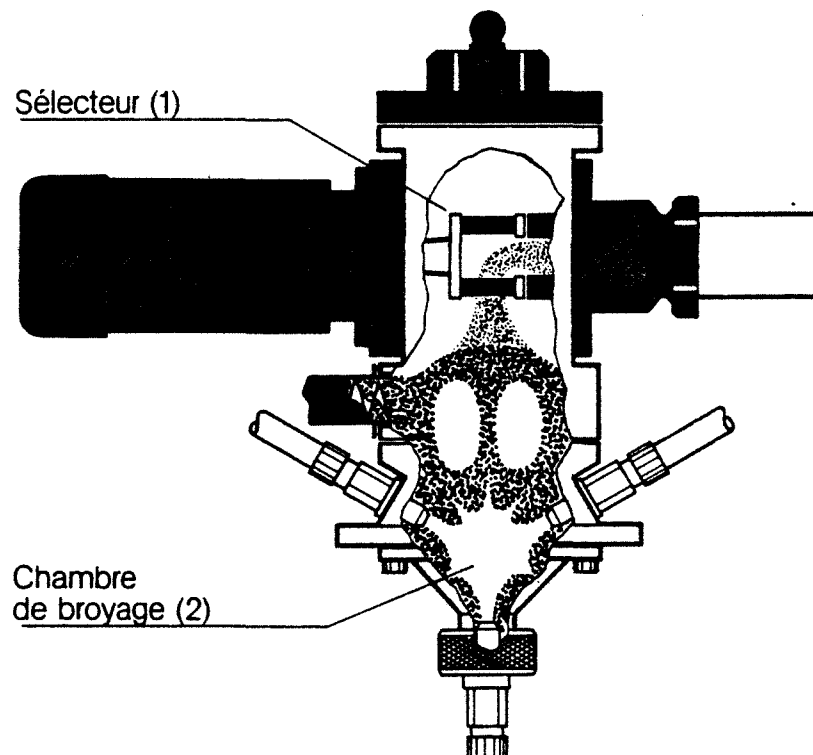


Figure n° IV-4 : Dispositif de broyage à jets d'air ALPINE AFG 100.

Le courant ascendant qui se forme dans cette zone entraîne les particules broyées vers le sélecteur. A ce niveau, seules les particules inférieures à la limite de séparation sont évacuées. La fraction la plus grossière retombe dans le bol de broyage le long des parois de la cuve et est soumise à nouveau au broyage.

Les fines parviennent au cyclone et sont alors récupérées. Les particules les plus fines sont véhiculées par les courants d'air vers les filtres où elle sont collectées. Cette fraction, appelée ultrafine, ne peut pas être considérée comme un produit valorisable, étant donné sa très faible proportion.

#### IV-2-2 Caractérisation du broyeur :

Cette étape de notre étude consiste à étudier l'influence des divers paramètres de broyage sur l'efficacité de broyage, quantifiée par des mesures granulométriques.

##### IV-2-2-1 Démarche expérimentale :

Les paramètres influençant le broyage sont les suivants :

- la pression de broyage,
- la vitesse de rotation du sélecteur,
- le mode de fonctionnement : continu ou discontinu,
- le diamètre des buses,
- les caractéristiques du produit étudié (dureté, granulométrie,

forme des particules).

Deux paramètres ont été fixés au début du broyage. Le diamètre des buses est fixé à 1,9 mm et le mode de fonctionnement est discontinu. Dans cette configuration, nous travaillons à "bol fermé", c'est à dire que nous isolons le bol de broyage de l'alimentation. Le broyage s'effectue à partir du produit introduit dans le bol avant le broyage. Ce mode présente donc le grand avantage de travailler avec des faibles quantités. La proportion de solide introduit doit permettre de remplir correctement le bol afin de favoriser un broyage correct, dans notre cas nous avons introduit 830 grammes de dolomie à chaque essai.

Nous souhaitons réaliser une comparaison entre les deux types de broyage (sec et humide). Pour ce faire il aurait été préférable de travailler sur le même produit (DRB8/25). Afin d'apprécier le comportement de ce produit, nous avons mené un test comparatif avec le C200 (les caractéristiques sont détaillées dans le chapitre II). La pression de broyage était de 8 bars et la vitesse du sélecteur de 10000 t/mn.

Les résultats obtenus montrent que dans les mêmes conditions de broyage, la réduction granulométrique conséquente du DRB8/25 nécessite des temps de séjour plus longs et des conditions de broyage plus exigeantes (tableau n° IV-2).

PRODUIT	d50	d10	d25	d75	d90
DRB8/25	16,7	6,5	11,9	22,5	29,0
DRB8/25 broyée	4,6	<1 $\mu$	2,3	7,1	11,7
C200	23,7	3,7	10,8	46,4	96,0
C200 broyée	3,3	<1 $\mu$	1,86	4,97	6,48

Tableau n° IV-2 : Effet de la granulométrie d'entrée sur le broyage à jets d'air.

Afin de mieux apprécier le broyage, nous avons mesuré le rapport de réduction d/D entre le produit de sortie(d) et le produit d'entrée(D).

- pour le C200 ce rapport calculé à partir des d90 est de 0,06,

- pour le DRB8/25 " " " " 0,40.

Ce rapport est d'autant plus élevé que l'effet du broyage est faible.

La caractérisation a donc été menée en utilisant le produit C200 et en faisant varier simultanément la pression de broyage et la vitesse de rotation du sélecteur. Les réponses mesurées sur les produits broyés sont les suivantes : granulométrie, surface spécifique B.E.T. et densité.

#### IV-2-2-2 Effet de la pression de broyage :

Les résultats reportés sur la figure n° IV-5 montrent qu'une augmentation de la pression favorise la fragmentation. Cependant au delà d'un certain niveau de pression nous observons une diminution de l'efficacité de broyage. En effet une augmentation de la pression entraîne un accroissement du d50. Le débit d'air mis en jeu par ces pressions élevées favorise la création de turbulences qui viennent perturber la sélection. Le débit de broyage est avantagé par rapport à la qualité de la sélection. Les broyages réalisés à plus faible pression sont caractérisés également par des granulométries plus grossières.

De l'ensemble de ces observations on peut tirer les règles de conduite à suivre suivant le type d'opération à effectuer :



- Broyage moyen (décolmatage, clivage , décapage, ..... ) P=3 à 5 Bars
- Broyage fin de produit non réfractaire P=5 à 7 Bars
- Broyage fin de produit réfractaire P=7 à 9 Bars

#### IV-2-2-3 Effet du sélecteur :

En règle générale, l'accroissement de la vitesse est un facteur favorable à la réduction granulométrique (figure n°VII-5). Cette observation est en accord avec la formule reliant la limite de séparation du sélecteur à la vitesse de rotation :

$$D_c = C.V.1/n^2$$

avec  $D_c$  : limite de séparation (diamètre de coupure),

$C$  : Constante (fonction de la densité et de l'indice de forme des particules),

$V$  : Volume d'air de travail (fonction du nombre et du diamètre des buses et de la pression de broyage),

$n$  : Vitesse du sélecteur.

#### IV-2-2-4 Le broyage à jets d'air et la production d'ultrafines :

Nous avons suivi au cours de la caractérisation de l'ALPINE AFG100, l'évolution des ultrafines en fonction des paramètres de broyage. Nous constatons que le taux reste faible quelles que soient les conditions de broyage (figure n° IV-6). Cet état est à relier à l'étape de classification à la sortie de la zone de broyage, qui favorise l'évacuation des ultrafines vers les filtres de dépoussiérages (le pourcentage de cette fraction est de l'ordre de quelques %). Nous observons que les ultrafines évoluent comme le  $d_{50}$ , la proportion augmente avec l'efficacité de broyage.

Ces résultats montrent que le broyage micronique de part sa conception de la classification en continu ne favorise par le surbroyage.

De même nous aboutissons là à une différence entre les deux modes de broyage. Le procédé par voie humide, du fait de son broyage en continu, est générateur d'ultrafines ou de particules fines, alors qu'avec la technique par voie sèche, la proportion d'ultrafines est réduite.

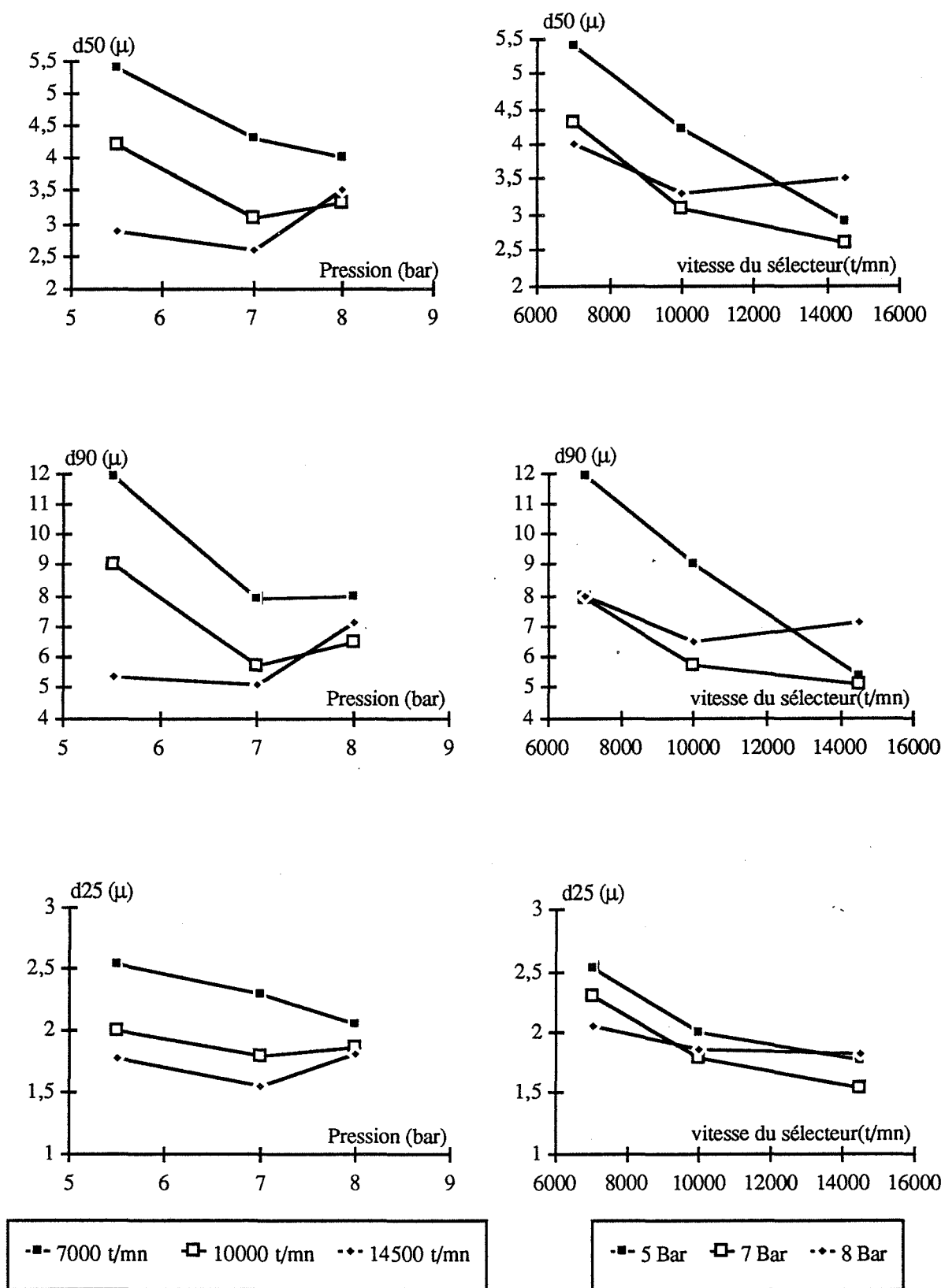


Figure n° IV-5 : Evolution du d50, d90 et d25 en fonction de la pression de broyage et de la vitesse du sélecteur.

#### IV-2-2-5 Evolution de la surface BET et de la densité au cours du broyage à sec :

La surface spécifique évolue parallèlement à la granulométrie en fonction des conditions de broyage (tableau n° IV-3).

Nous pouvons dire que le broyage à sec de type industriel joue uniquement le rôle de générateur de surfaces. Les valeurs relevées sont plus faibles que celles observées lors du broyage humide, cette observation est à relier à la proportion de fines présentes dans le produit.

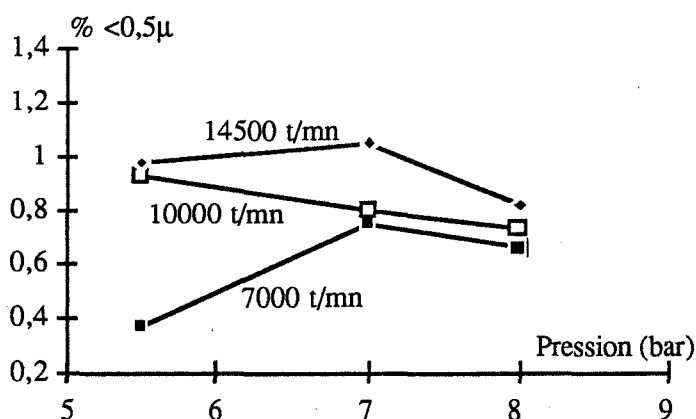


Figure n° IV-6 : Pourcentage d'ultrafines en fonction des conditions de broyage.

Pression de broyage (Bar)	5,5	7	8	7
Vitesse du sélecteur (t/mn)	14500	14500	14500	7000
d50 (μ)	2,9	2,6	3,5	4,3
Surface B.E.T. (m2/g)	2,77	2,88	2,32	1,82

Tableau n° IV-3 : Variation de la surface B.E.T. en fonction des paramètres de broyage.

Les mesures de densité ont montré que le broyage n'induisait aucunes modifications de cette caractéristique physique de la dolomie.

### IV-3 LE BROyage A JETS D'AIR ET SES CONSEQUENCES SUR LES PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES DES PRODUITS ETUDIES :

#### IV-3-1 Comportement thermique des produits broyés :

##### IV-3-1-1 Etude du C200 :

Le thermogramme obtenu présente deux décompositions qui se traduisent en ATG par deux pertes de masse (figure n° IV-7). La première est de 15,5% et est attribuable à la décomposition de  $\text{MgCO}_3$ . La seconde est de 30%, elle traduit la décomposition du  $\text{CaCO}_3$ .

Le signal ATD montre l'existence de trois phénomènes endothermiques, à relier avec les décompositions évoquées précédemment. Le premier se manifeste aux environs de  $780^\circ\text{C}$  (sommet de pic), le second est dédoublé à  $850^\circ\text{C}$  et à  $877^\circ\text{C}$ , il traduit la présence de  $\text{CaCO}_3$  au sein de la dolomie. Ce dédoublement n'apparaît pas dans les phénomènes thermogravimétriques.

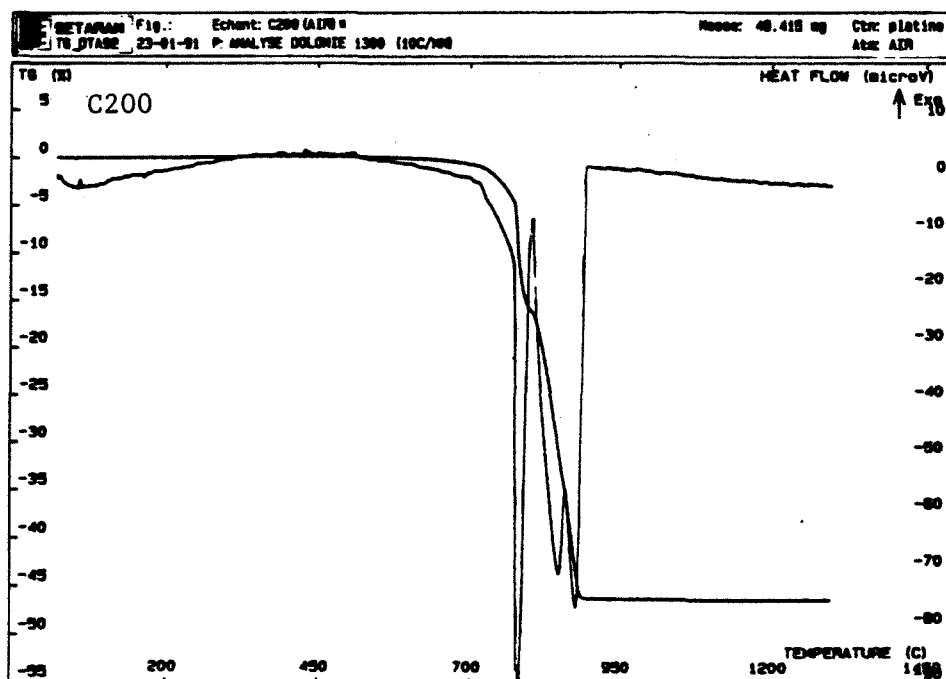


Figure n° IV-7 : Thermogramme du C200.

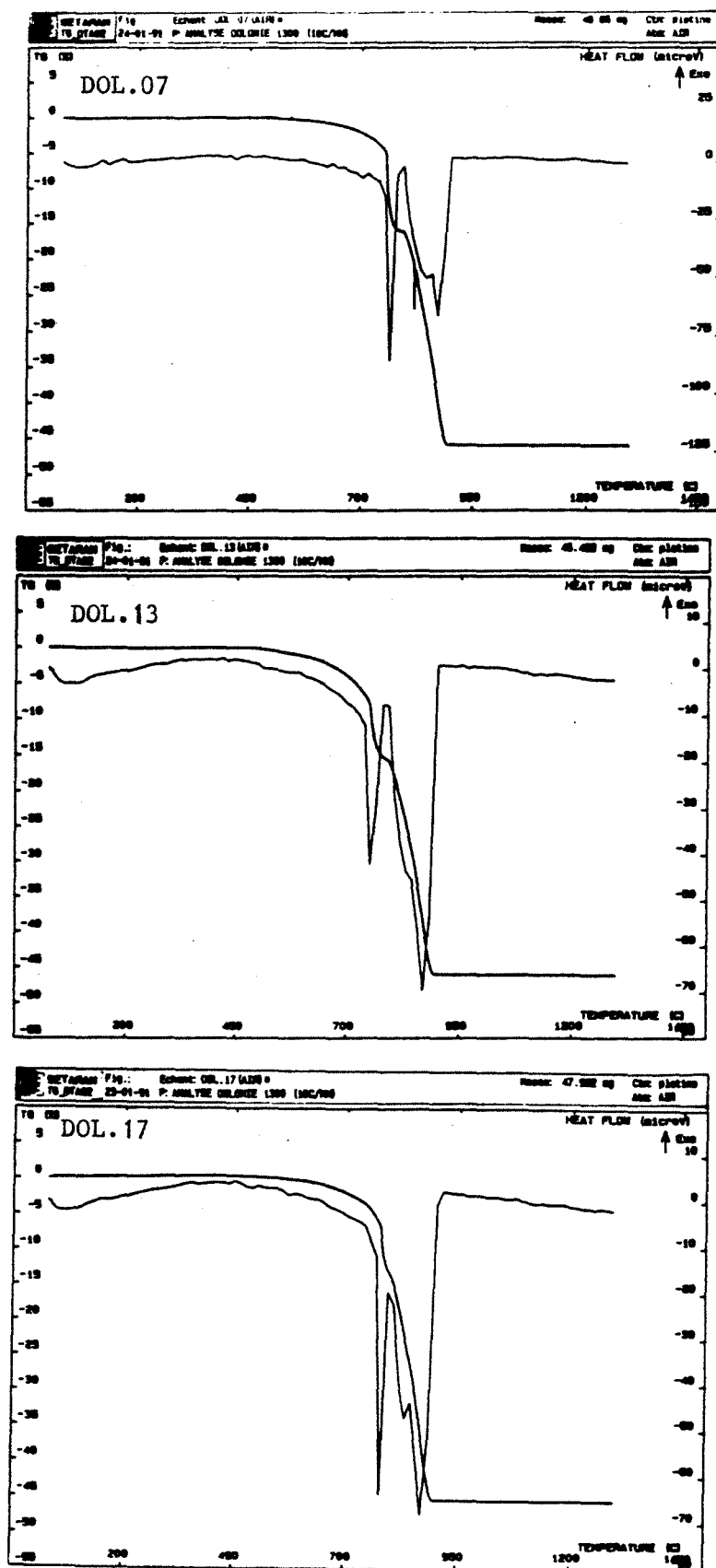


Figure n° IV-8 : Thermogrammes des produits broyés par voie sèche.

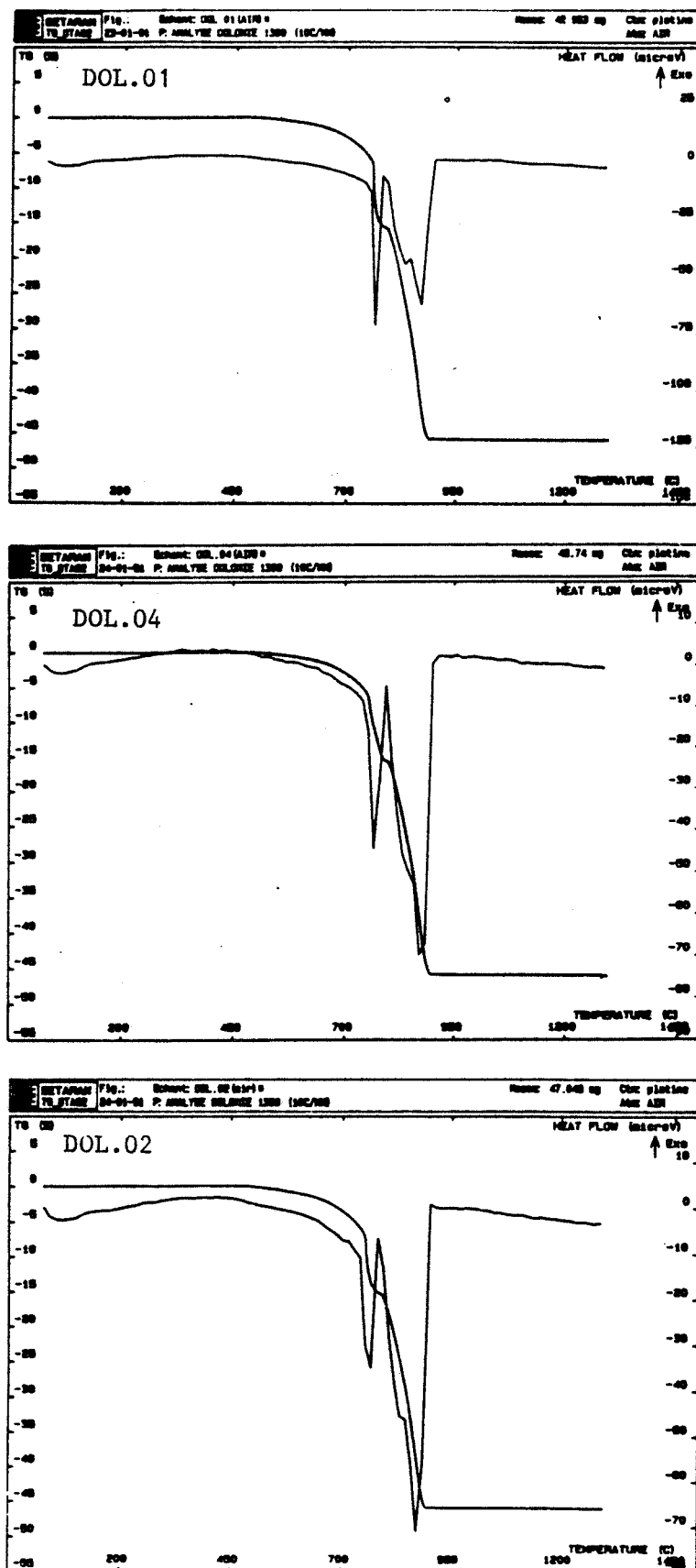


Figure n° IV-9 : Thermogrammes des produits broyés par voie sèche.

#### IV-3-1-2 Etude des produits broyés par jets d'air :

Nous n'avons pas réalisé une étude systématique de tous les produits issus de la caractérisation. Les conditions d'obtention et les caractéristiques granulométriques sont regroupées dans le tableau n° IV-4.

Références	DOL.17	DOL.01	DOL.02	DOL.13	DOL.04	DOL.07
Pression (Bar)	5,5	7	7	7	8	9
Rotation (t/mn)	7000	7000	10000	14500	7000	7000
d50 (μ)	5,4	4,3	3,1	2,6	4,0	5,9
d90 (μ)	11,3	6,5	4,8	4,6	7	11,8

Tableau n° IV-4 : Caractéristiques des produits analysés thermiquement.

#### - Le signal ATG :

La première observation à formuler concerne l'amorce de la décomposition en suivant le signal ATG. Les produits broyés ont une réactivité modifiée. La décomposition débute à une température plus basse : 550°C - 600°C au lieu de 670°C (figures n° IV-8 et IV-9). Les deux décompositions ne sont pas modifiées par le broyage à jets d'air.

#### - Le signal ATD :

Les températures relevées au sommet des pics ne subissent pas de variations significatives.

Les valeurs pour le premier pic de décomposition oscillent entre 780 et 760 °C (780°C avec le C200), pour le deuxième pic entre 830 et 840°C (810°C pour le C200) et entre 865 et 877°C pour le dernier pic endothermique (877°C pour le C200). Nous notons que l'amplitude du deuxième pic est atténuée avec le broyage.

En relation avec le signal ATG, l'amplitude du premier phénomène de décomposition est atténuée, mais ne varie pas avec les conditions de broyage. L'enthalpie liée à la seconde décomposition est identique à celle du produit de départ.

#### IV-3-2 Evolution des pics de diffraction X :

Comme lors de l'étude du broyage par voie humide nous avons suivi l'effet du broyage sur l'évolution de la largeur à mi hauteur du pic principal du diffractogramme de la dolomie. Ce pic correspond au plan 104. Nous avons tracé l'évolution de cette largeur en

fonction du  $d_{90}$  du produit obtenu (figure n° IV-10).

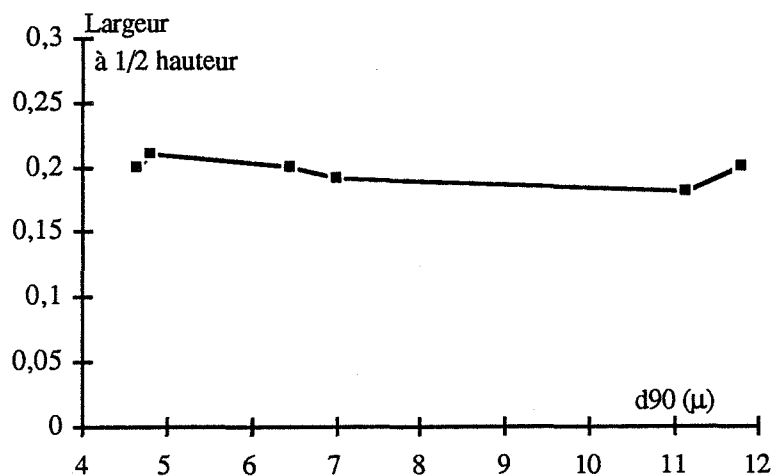


Figure n° IV-10 : Variation de la largeur à mi-hauteur en fonction du  $d_{90}$ .

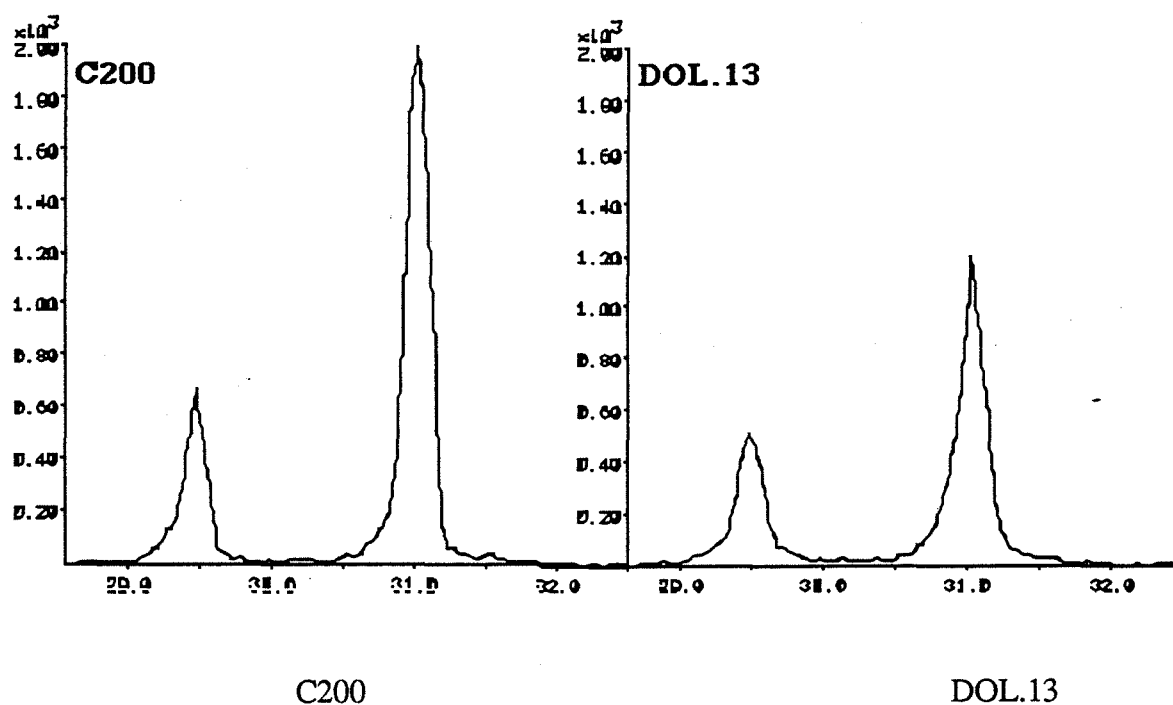


Figure n° IV-11 : Diffractogrammes de produits broyés par voie sèche.

Par rapport à la valeur relevée sur le diffractogramme du C200, qui est de 0,150 nous constatons que le broyage modifie l'état de surface puisque nous avons un élargissement de ce pic de diffraction X (figure n° IV-11). Il semble tout de même difficile



d'attribuer cette modification très faible de la largeur à une évolution du produit vers un état d'amorphisation.

#### IV-3-3 Effet du broyage sur les spectres I.R. :

La dernière caractéristique, dont nous avons suivi l'évolution concerne les spectres I. R., qui peuvent traduire un état de désordre. Les deux spectres I.R (figure n° IV-12) présentent des allures identiques. Ils ne présentent pas de modifications quant aux bandes de vibration caractéristiques.

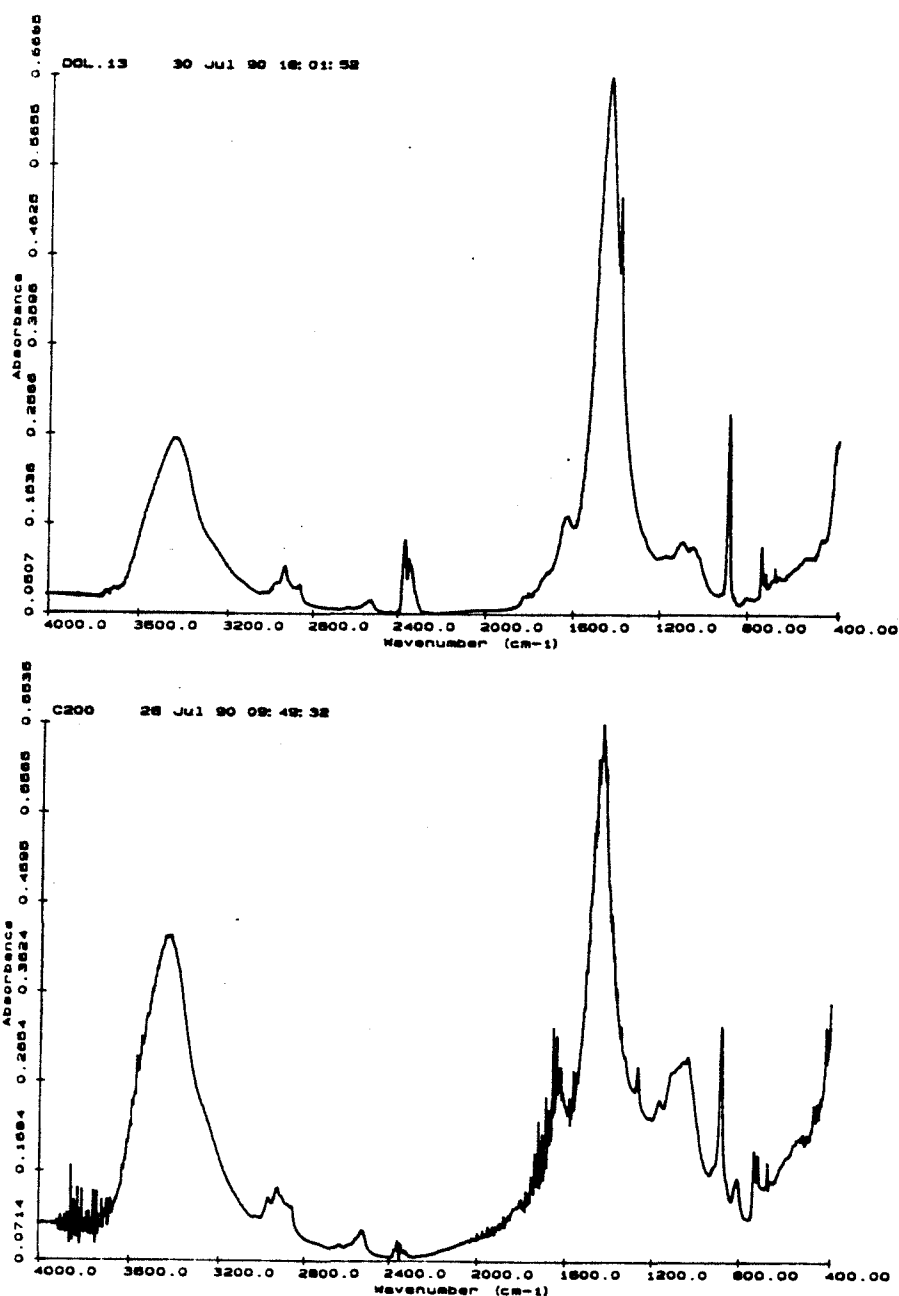


Figure n° IV-12 : Spectres I.R. de produits broyés par voie sèche.

Nous avons quantifié le niveau de désordre par la mesure du coefficient de désordre (37), ces valeurs présentent peu de variation puisqu'elles sont de  $327 \text{ cm}^{-1}$  pour le C200 et  $250 \text{ cm}^{-1}$  pour DOL.13. Nous retrouvons les observations faites lors du suivi des spectres de diffraction X. Le broyage à jets d'air ne modifie pas l'ensemble des propriétés de surface.

#### **IV-4 EFFET DU BROYAGE A JETS D'AIR SUR LE COMPORTEMENT EN SUSPENSION DES PRODUITS BROYES :**

L'objectif de cette partie de notre travail est d'apprécier l'effet de du broyage sur le comportement en suspension des produits broyés, en fonction du taux de solide et de la nature du dispersant. Nous suivrons plus particulièrement l'évolution du potentiel zeta et des propriétés rhéologiques.

##### IV-4-1 Caractéristiques du produit étudié :

Afin de réaliser une comparaison avec le broyage par voie humide, le produit choisi dans le cadre de cette étude doit avoir des caractéristiques granulométriques proches de celles d'un essai par voie humide. Au vue des résultats du chapitre III et de la caractérisation du broyeur ALPINE, nous avons choisi comme référence l'essai réalisé à 55% de dolomie et sans dispersant. Ce test présente les caractéristiques suivantes :

$$d_{50} = 2,52 \mu ; d_{10} = 1,00 \mu ; d_{25} = 1,52 \mu ; d_{75} = 3,67 \mu ; d_{90} = 5,21 \mu.$$

Si nous nous reportons à la caractérisation de l'ALPINE AFG100, nous notons que l'essai à 7 Bars et 14500 t/mn a permis d'obtenir un produit dont les caractéristiques sont proches de celles citées précédemment :

$$d_{50} = 2,65 \mu ; d_{10} = 1,26 \mu ; d_{25} = 1,82 \mu ; d_{75} = 3,83 \mu ; d_{90} = 4,64 \mu.$$

A titre d'information, nous avons reporté la courbe granulométrique du produit broyé par voie humide dont les caractéristiques sont proches de celles du produit étudié par voie sèche (figure n° IV-14).

Afin de pouvoir élaborer l'ensemble des suspensions, nous avons alors utilisé le broyeur en mode continu (cf paragraphe IV-2). Ce mode nécessite la maîtrise du débit d'alimentation, permettant d'assurer un remplissage correct de la cuve et de réaliser un

broyage dans des conditions optimales. Les caractéristiques du produit obtenus sont présentées sur la figure n° IV-13. Nous constatons que le produit est plus grossier que celui obtenu lors de la caractérisation du broyeur. Cette différence est attribuable au mode d'alimentation et surtout à des problèmes de régulation de l'alimentation en air comprimé.

Le produit obtenu par broyage à jets d'air a été mis en suspension selon les taux de dolomie suivants : 55, 65 et 70% (% en poids). Les deux dispersants utilisés sont les mêmes que ceux rencontrés lors du broyage humide : A11 et PNMS. Les taux de dispersant seront les suivants : 0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 et 1,2 (% défini par rapport au poids de solide introduit).

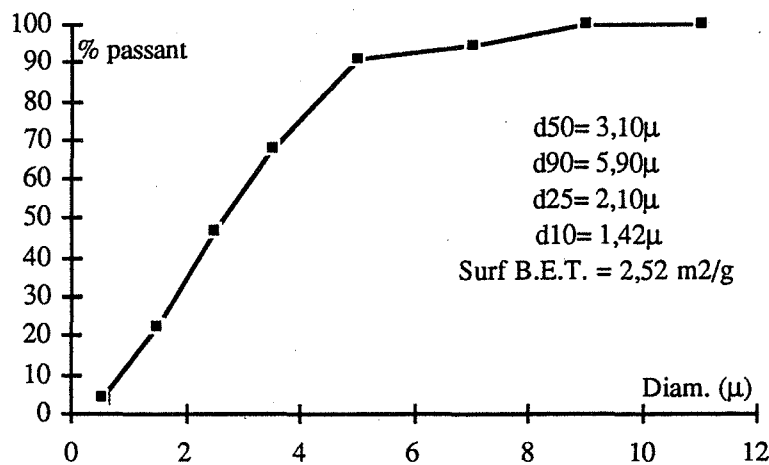


Figure n° IV-13 : Répartition granulométrique du produit étudié lors des analyses rhéologiques.

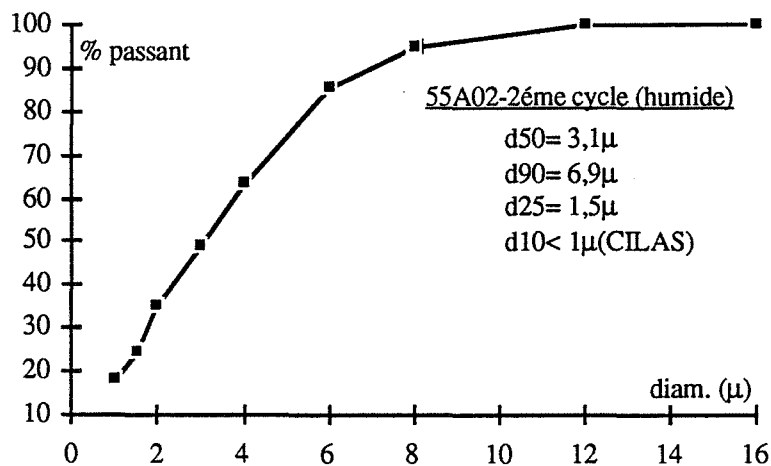


Figure n° IV-14 : Répartition granulométrique du produit obtenu équivalent par voie humide

Avant d'étudier le comportement rhéologique, il convient de faire quelques observations d'ordre général :

- il a été impossible de réaliser une suspension à 70% de dolomie sans dispersant,
- il faut un taux minimum de PNMS afin de réaliser une suspension à 70%,
- la convention utilisée pour la codification des essais est la suivante:

S55X02

S signifie que le broyage est à sec

55 est le pourcentage de dolomie introduit.

X indique la nature du dispersant : A pour l'A11 et S

pour le PNMS.

02 représente le taux de dispersant utilisé, ici 0,2%.

#### IV-4-2 Evolution du potentiel zeta des suspensions obtenues :

Le suivi du potentiel zeta a été réalisé en fonction de la teneur en solide et en dispersant (figure n° IV-15 et IV-16).

Quelle que soit la nature du dispersant, les valeurs atteintes (en valeur absolue) avec les produits broyés par voie sèche sont plus faibles que celles relevées lors de l'étude par voie humide. Quel que soit le taux de solide étudié, les valeurs sont toutes comprises dans le même intervalle, cela quelle que soit la nature du dispersant. Les variations observées sont difficilement attribuables à un quelconque effet .

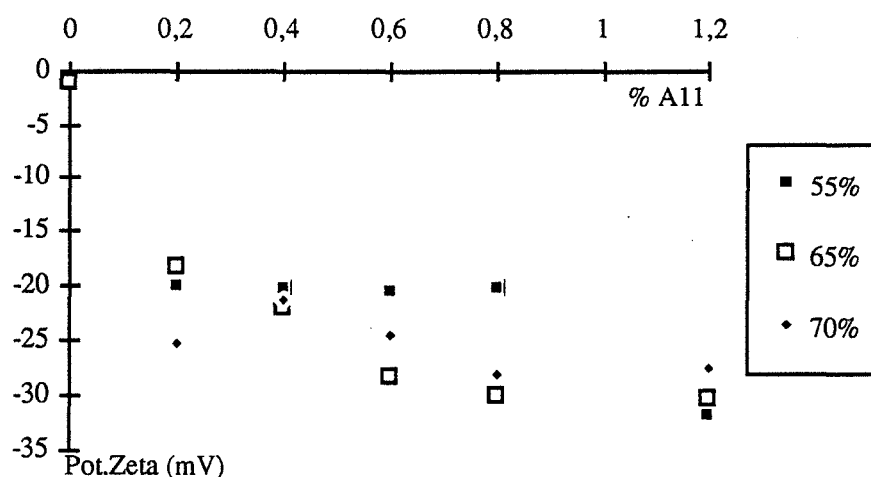


Figure n° IV-15 : Evolution du potentiel zeta en fonction du taux de dolomie et d'A11.

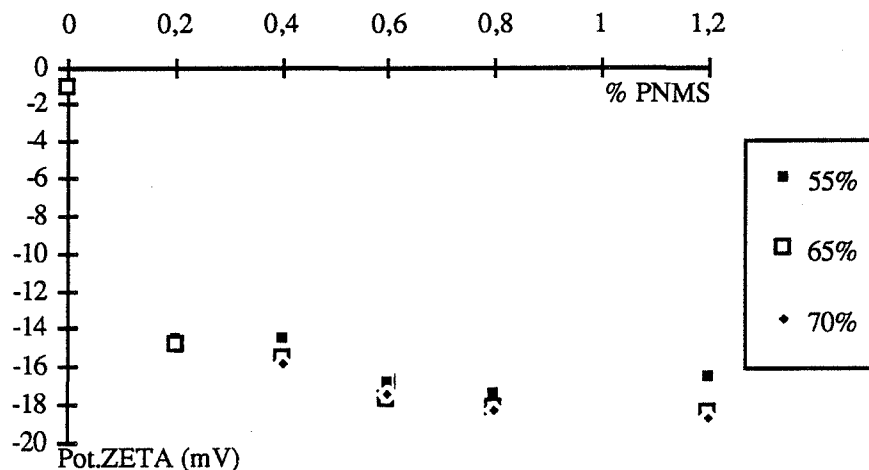


Figure n° IV-16 : Evolution du potentiel zeta en fonction du taux de dolomie et de PNMS.

Les remarques effectuées lors du paragraphe III-1 de la partie B du troisième chapitre sont valables dans le cas du broyage par voie sèche. Le PNMS semble moins affecter la charge de surface que l'A11.

La valeur du potentiel tend vers une limite avec le PNMS qui est de l'ordre de 17 à 18 mv. Pour l'A11 cette valeur est comprise entre 17 et 31 mv.

#### IV-4-3 Comportement rhéologique des suspensions :

Nous avons suivi l'évolution des caractéristiques rhéologiques en analysant les rhéogrammes obtenus et en suivant la variation de la viscosité apparente relevée pour un gradient de  $100s^{-1}$ . D'une manière générale, nous pouvons distinguer divers types de comportements en fonction de la nature du dispersant et du taux de dolomie.

##### IV-4-3-1 Essais sans dispersant :

Les deux suspensions réalisées sans dispersant : S55A00 et S65A00 présentent un rhéogramme de type viscoplastique (figure n° IV-17). L'absence de dispersant favorise la formation d'agréats qu'il faut casser afin de libérer l'eau nécessaire à l'écoulement.

Nous notons qu'une simple augmentation de 10% en poids de solide se traduit par un accroissement par 10 du seuil d'écoulement. Cette modification traduit une présence plus importante d'agréats.

La comparaison avec les produits obtenus par voie humide (figure n° IV-18) montre un comportement rhéologique similaire. Cependant les niveaux de contrainte utilisés sont plus élevés lors du broyage par voie humide, ainsi le seuil d'écoulement varie de 1,1 à 16 N/m<sup>2</sup>. Cette différence dans les comportements rhéologiques est à relier avec la réactivité des particules qui est plus importante dans le cas du broyage humide. Cette réaction entraîne la formation d'agrégats qui sont caractérisés par des forces plus fortes.

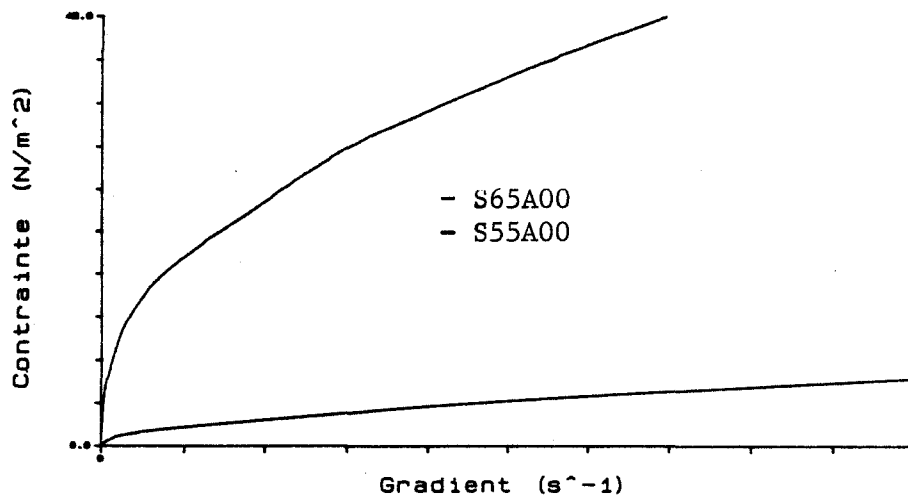


Figure n° IV-17 : Rhéogrammes des suspensions à 55 et 65% de dolomie sans dispersant.

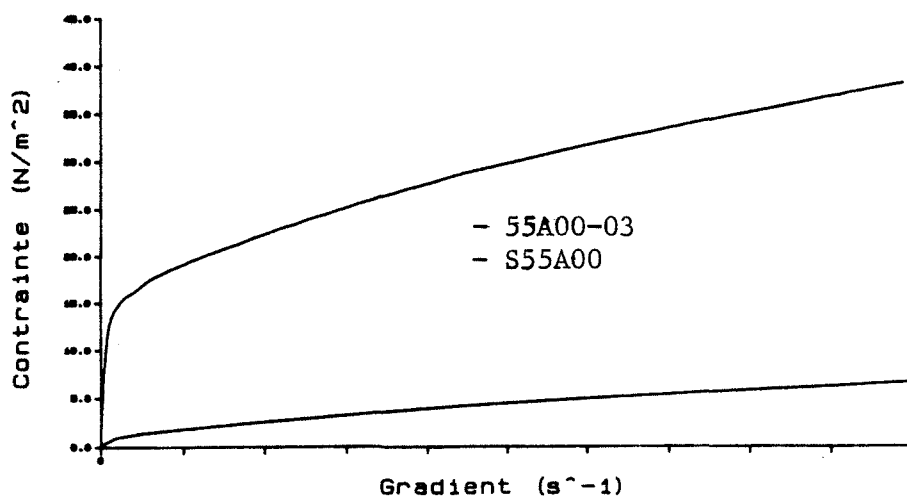


Figure n° IV-18 : Effet de la nature du broyage sur les rhéogrammes à 55% de dolomie sans dispersant.

#### IV-4-3-2 Comportement rhéologique et A11 :

##### - Essais à 55 % :

En présence d'A11, nous observons que les suspensions sont caractérisées par des rhéogrammes de type newtonien (figure n° IV-19), avec développement d'une zone à faible gradient traduisant l'existence de faibles agrégats. Quel que soit le taux d'A11 introduit, les suspensions présentent des rhéogrammes semblables, c'est à dire qu'ils se superposent.

Cette différence est sûrement fonction du taux de fines présentes dans le produit étudié. Les viscosités relevées en présence de dispersant se trouvent dans les mêmes intervalles que celles obtenues lors du broyage par voie humide (figure n° IV-20). Nous observons l'action immédiate du dispersant A11 qui modifie la viscosité avec un faible ajout de 0,2% (optimum rhéologique).

##### - Essais à 65% :

Avec l'A11, les rhéogrammes obtenus traduisent un caractère proche du type newtonien. Pour des gradients élevés, nous observons l'apparition d'un comportement de type rhéofluidifiant (figure n° IV-19). L'action de l'A11 est encore immédiate puisqu'un simple ajout de 0,2% réduit la viscosité apparente d'un facteur 20. Le même optimum d'introduction que pour 55% est obtenu (figure n° IV-20).

##### - Essais à 70% (figure n° IV-19) :

Les suspensions à 70% de dolomie, présentent des comportements particuliers. A très faible gradient, nous avons un comportement rhéofluidifiant, au delà, les suspensions développent un comportement rhéoépaississant, ceci quelle que soit la teneur en dispersant.

Dans ces suspensions, en raison du rapport liquide-solide, on peut estimer soit que le liquide et le dispersant ne peuvent plus jouer le rôle lubrifiant, soit que la forme des particules joue un rôle défavorable. Au delà d'une certaine contrainte, on a donc une augmentation de la viscosité. L'A11 permet de réduire la viscosité apparente, le taux d'introduction favorable est décalé et se trouve à 0,4% de dispersant (figure n° IV-20).

##### - Comparaison rhéologique broyage à sec - broyage humide :

Hormis pour les taux de dolomie de 70%, la nature du broyage ne modifie pas l'allure générale des rhéogrammes (figure n° IV-21). Nous notons uniquement l'apparition pour 55 et 65% d'une zone à faibles gradients qui

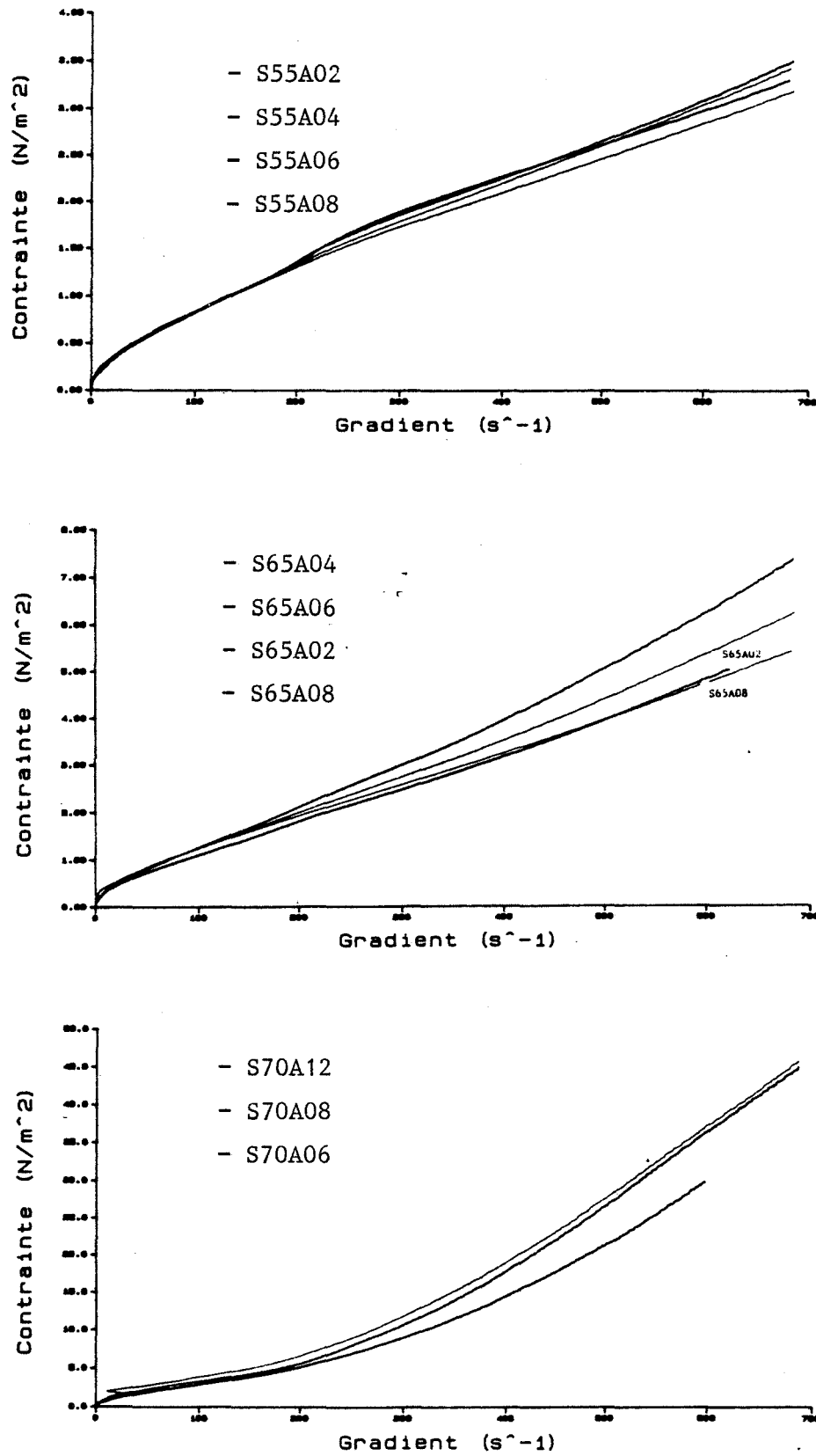


Figure n° IV-19 : Rhéogrammes des suspensions à 55, 65 et 70% en fonction du taux d'A11.



traduit l'existence d'agglomérats.

La nature du broyage ne modifie pas le mode d'action du dispersant, puisque dans les deux cas, l'étude rhéologique met en évidence le même type de comportement.

Pour les essais à 70%, le broyage par voie sèche induit des comportements plus défavorables, avec l'apparition dès les faibles contraintes d'un comportement rhéoépaississant, qui rend compte d'une modification importante de la forme des particules.

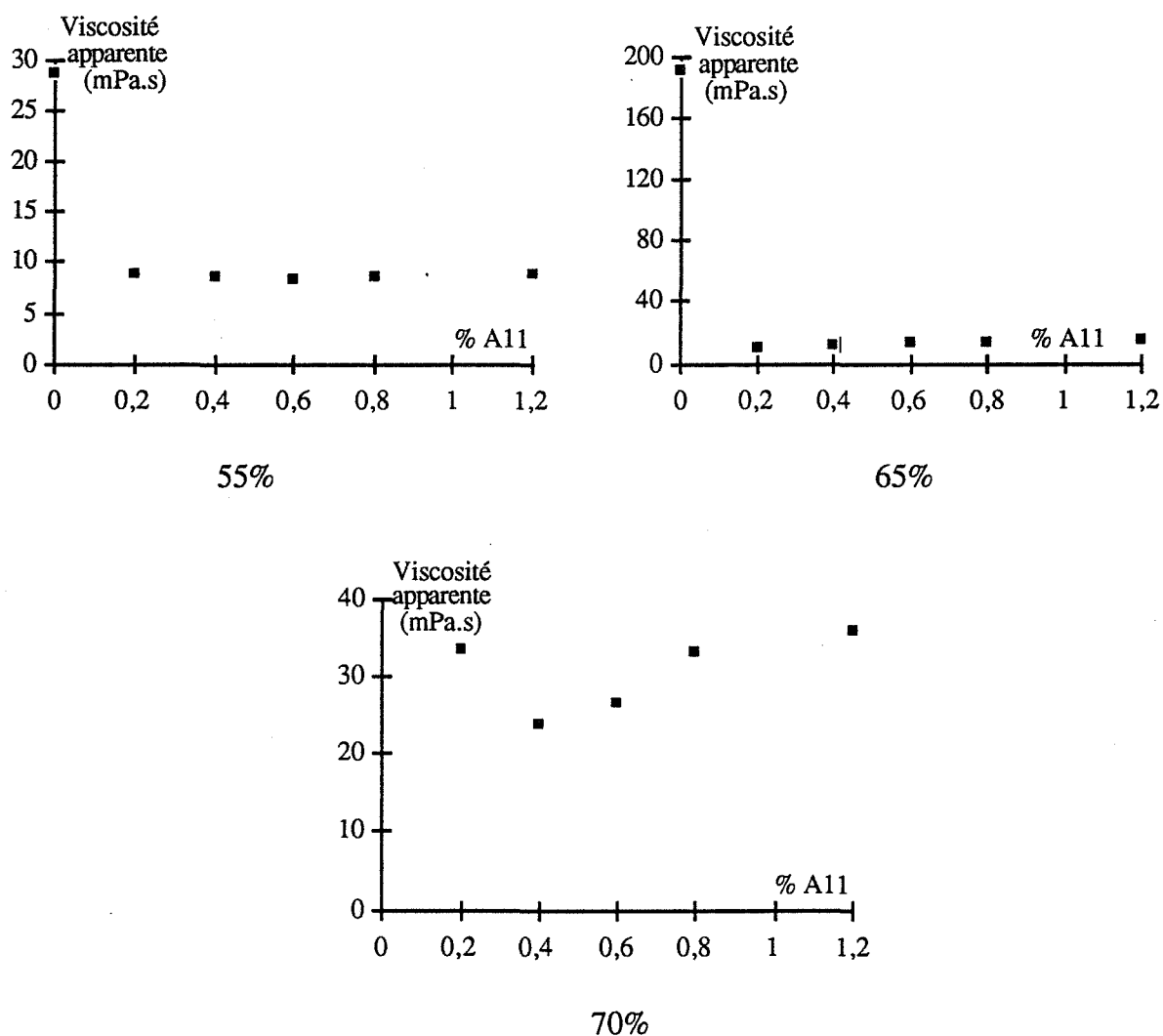


Figure n° IV-20 : Evolution de la viscosité apparente (à  $100 \text{ s}^{-1}$ ) en fonction de la teneur en dispersant et du taux de dolomie.

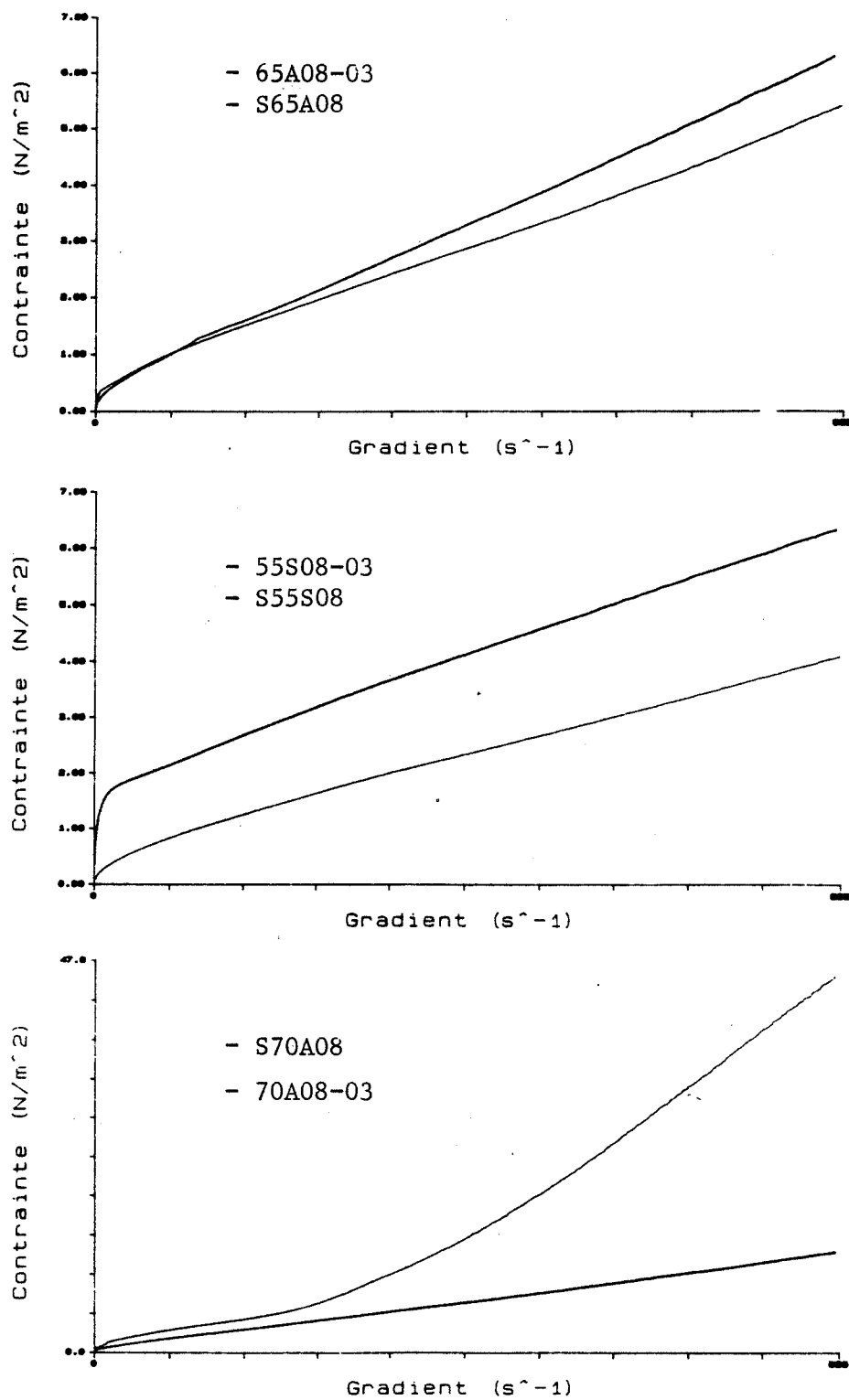


Figure n° IV-21 : Effet de la nature du broyage sur le comportement rhéologique en présence d'A11.

#### IV-4-3-3 Comportement rhéologique et PNMS :

##### - Essais à 55 % :

En présence de PNMS, nous retrouvons le même comportement que l'essai S55S00 (figure n° IV-22). Le seuil d'écoulement diminue avec le taux de dispersant. Nous retrouvons la différence d'action qui est immédiate avec le polyacrylate et qui nécessite des taux plus importants pour le PNMS. On retrouve la différence d'affinité des deux dispersants.

La variation de la viscosité apparente traduit l'effet bénéfique du PNMS, par rapport à l'essai S55S00. L'effet optimum apparaît pour 0,8% de dispersant (figure n° IV-23).

##### - Essais à 65% :

L'ajout de PNMS se traduit par un écoulement de type rhéofluidifiant, quelque soit la teneur en dispersant (figure n° IV-22). Un simple ajout de 0,2% de PNMS entraîne une diminution de moitié de la viscosité apparente, par rapport à l'essai S65S00. L'optimum est atteint pour un taux de 0,8% de PNMS (figure n° IV-23).

##### - Essais à 70% :

Les rhéogrammes (figure n° IV-22) présentent deux zones. La première apparaît pour des faibles contraintes et traduit une zone de turbulences. La seconde correspond à un comportement de type rhéofluidifiant.

Le taux optimum relevé est de 0,8% (figure n° IV-23), cependant nous avons des niveaux de viscosité très élevés, malgré l'ajout d'un dispersant.

##### - Comparaison rhéologique broyage à sec - broyage humide :

L'analyse comparative des comportements rhéologiques sur les deux modes de broyage en présence de PNMS montre que nous n'avons pas de modification de comportement (figure n° IV-24). La seule différence observée est liée au niveau des contraintes mise en jeu, lié à la réactivité des particules présentes dans le produit étudié.

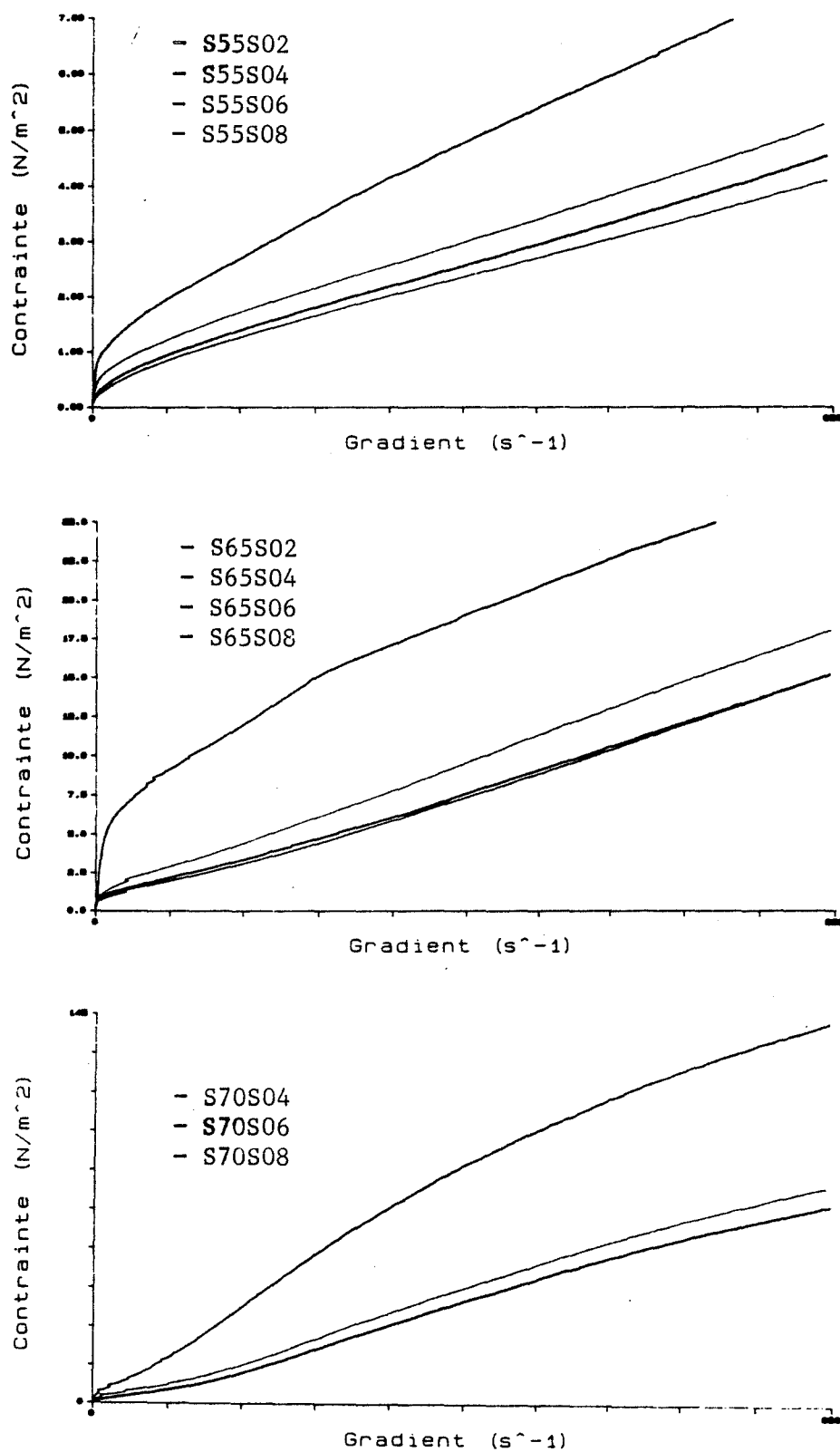


Figure n° IV-22 : Rhéogrammes des suspensions à 55, 65 et 70% en fonction du taux de PNMS.

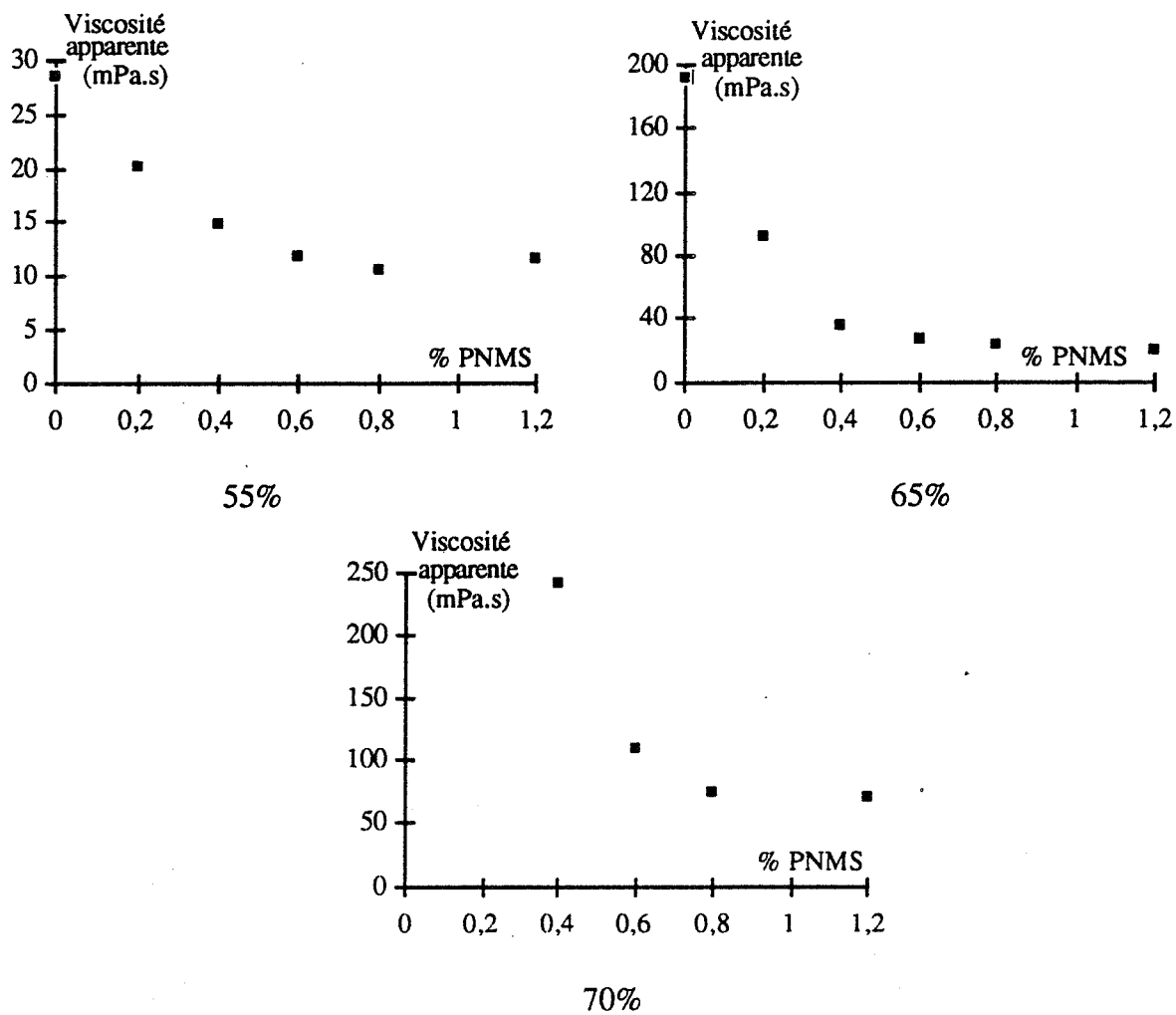


Figure n° IV-23 : Evolution de la viscosité apparente (à  $100 \text{ s}^{-1}$ ) en fonction de la teneur en dispersant et du taux de dolomie.

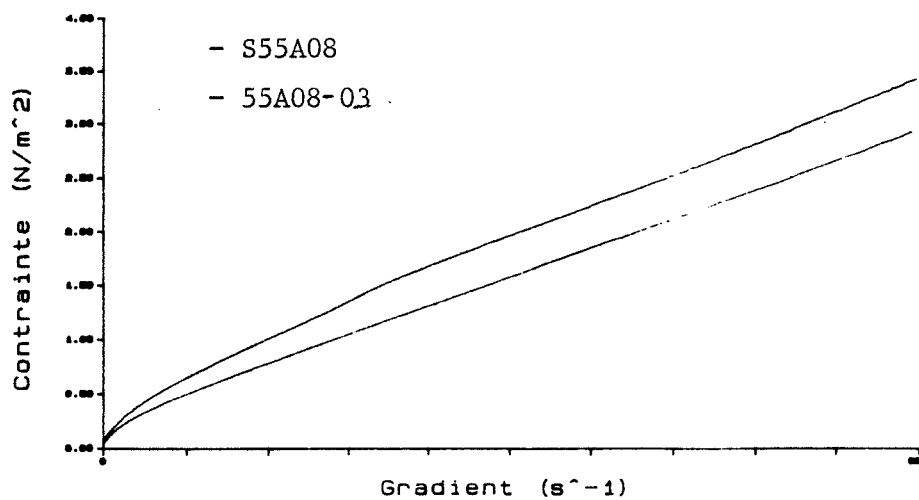


Figure n° IV-24 : Effet de la nature du broyage sur les rhéogrammes pour 55% de dolomie en présence de PNMS.

#### IV-5 CONCLUSIONS :

Nous avons étudié le comportement de la dolomie lors d'un broyage micronique à jets d'air. La première partie, consacrée à la paramétrisation, a mis en évidence le débit d'air. Ce paramètre est déterminé par le couple pression de broyage - vitesse du sélecteur.

Par la suite, nous avons suivi l'effet du broyage à sec sur les propriétés physicochimiques de la dolomie (comportement thermique, diffraction X, spectres I.R.). Il est possible d'affirmer qu'un broyage à sec de type industriel (temps de séjour courts) n'induit pas de modifications fondamentales des propriétés superficielles de la dolomie.

La dernière partie, axée sur le comportement en suspension des produits broyés a permis de dégager les points suivants :

- Les comportements observés sont similaires à ceux relevés lors de l'étude du broyage par voie humide,
- des deux dispersants étudiés, le polyacrylate (A11) est plus efficace sur la rhéologie que le PNMS,
- Au delà de 65% de dolomie, les comportements deviennent très complexes et intègrent des paramètres morphologiques.



## CONCLUSIONS GENERALES





## CONCLUSIONS GENERALES

Nous sommes intéressés aux procédés d'obtention de poudres ultrafines, par l'intermédiaire de deux types de broyage :

- broyage humide : Le broyeur humide utilisé a été un broyeur à géométrie annulaire à circulation forcée,
- broyage à sec : le broyage a été réalisé avec un broyeur à jets d'air.

Le minéral industriel étudié a été la dolomie.

-----

Nous avons dans un premier temps, par l'intermédiaire d'un plan d'expérience, caractérisé le broyeur humide RSK LAB 10-25 MATTER PARTNER. Nous avons mis en évidence l'importance du couple rotation - débit d'alimentation, qui régissent les énergies de broyage et les temps de séjour. La géométrie annulaire permet de s'affranchir de la vitesse "critique" de broyage.

Nous avons dans un second temps tenté de modéliser la cinétique de broyage. La méthode des bilans de populations a permis de dégager deux premières conclusions :

- Les granulométries grossières présentent une réaction du premier ordre et un broyage non linéaire en fonction du temps.
- Les granulométries fines ne présentent pas une réaction du premier ordre, mais un broyage linéaire en fonction du temps.

Nous avons dans un troisième temps tenté de modéliser le broyage par son aspect énergétique. l'étude des produits fragmentés a permis de montrer que la loi de Ritinger était vérifiée lors du broyage par voie humide.

L'ensemble de la modélisation a permis de déboucher sur un premier essai de dimensionnement. Le broyeur a été assimilé à un réacteur de fragmentation étagé, qui peut être dimensionné à partir d'une construction graphique de Mac Cabe et Thiele, où la courbe de distribution peut être déduite des courbes granulométriques et où la droite opératoire est fixée par la vitesse de rotation et le débit.

---

Nous avons examiné l'influence de deux dispersants (A11 et PNMS) sur l'opération de broyage. Le dispersant est surtout un agent rhéologique. Il permet la défloculation, la désagrégation et diminue la viscosité apparente. Nous n'avons pas observé de modifications dans la proportion de particules fines, ni dans l'aspect cinétique. Cette action rhéologique a des conséquences importantes sur l'efficacité du broyage. En effet on passe en présence de dispersant à la loi de Bond et à une meilleure utilisation de l'énergie.

Des deux dispersants, c'est le polyacrylate qui est le plus performant en raison de son affinité physicochimique pour la dolomie.

---

L'influence des hautes densités de solide a été examinée en raison de son utilité industrielle. Des densités de pulpe élevées augmentent les forces d'attrition dans le broyage, qui se traduisent par une modification de la cinétique de broyage des particules grossières. Nous avons pu distinguer deux domaines :

- Lorsque la surface spécifique est faible des densités de pulpe élevées permettent d'augmenter de façon importante l'efficacité de broyage.
- Lorsque les surfaces spécifiques sont élevées, les hautes densités de pulpe provoquent des comportements non newtoniens qui nuisent à l'opération de broyage.

Dans ces domaines (70% et plus), on revient même en présence de dispersant à une loi de Rittinger.

Au cours de toutes ces expérimentations, nous n'avons pas observé de modifications physicochimiques importantes encore moins de phénomènes de mécano-chimie. Les variations observées relèvent de l'influence de la dimension des grains et de l'action

chimique des dispersants.

---

Nous avons parallèlement examiné le procédé de fragmentation par jets d'air. Là aussi nous n'avons pas observé de modifications importantes de nos produits. L'étude des suspensions obtenues avec le procédé par voie sèche confirme les faibles altérations des produits.

---

Au total, tant par voie humide que par voie sèche, l'obtention de poudres ultrafines relève essentiellement d'un processus de division. Nous n'avons pas observé de modifications importantes dans la physicochimie des solides divisés. La réactivité des produits pourra donc être reliée totalement au développement de la surface facilitant ainsi la maîtrise et la précision des paramètres de toute opération unitaire ultérieure.



REFERENCES  
BIBLIOGRAPHIQUES



**REFERENCES  
BIBLIOGRAPHIQUES**

ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE  
DES MINES DE SAINT-ÉTIENNE  
Bibliothèque du Centre CERM

- 01 - **Griffith, A.A.** *The phenomenon of rupture and flow in solids*. Phil.Trans. Royal Soc. A, 1920, vol.221, p.163-198.
- 02 - **Irwin, G.R.** *Fracturing of metals*. ASM Symp., Chicago, 1947, vol.147.
- 03 - **Orowan, E.** *Fracture and strength in solids*. Rep.Prog.Phys., 1949, vol.12, p.185-232.
- 04 - **Rumpf, H.** *Problemstellungen und nuere ergebnisse des bruchtheorie*. Materialprufung, 1961, vol.3, p.253-265.
- 05 - **Rebhinder, P. ; Kalinkovskaya, N.** *Reduction in stability of the surface layer of a solid by the adsorption of surface acting substances*. J.Tech.Phys., USSR, 1932, vol.2, p.726-755.
- 06 - **Westwood, A. ; Stoloff, N.** *Environment sensitive mechanical behaviour*. Gordon et Breah eds, N.Y., 1966, p.247-266.
- 07 - **Meric, J.P.** *Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux*, 1978, vol.6, p.329.
- 08 - **Rittinger, von P.R.** *Lerbuch der Aufbereitskunde*, Berlin, 1867.
- 09 - **Kick, F.** *Das Gesetz der proportionalen widerstände und seine anwendung*. Arthur Felix, 1885.
- 10 - **Bond, F.C.** *The third theory of comminution*. Min.Eng.Trans.AIME, 1952, vol.193, p.484-494.



11 - Svensson, J. ; Murkes, J.. *An ampirical relationship between work input and particle size before and after grinding*. J.Trans.Int.Dressing Cong., Stockholm, 1957, p.37-58.

12 - Hukki, R.T. ; Reddy, I.G.. *The relationship between energy input and fineness in comminution* . Dechema Monograph, 1967, vol.57, p.313-339.

13 - Rumpf, H.. *Physical aspects of comminution and new formulation of a law of comminution*. Powder Technology, 1973, vol.7, p.145-159.

14 - Masson, A.. *Etude comparative des relations énergétiques au broyage*. Silicates Industriels, 1997/8, p.347-356.

15 - Charles, R.J.. *Energy-size reduction relationships in comminution*. Trans AIME, 1957, vol.208, p.80-88.

16 - Rowland, C.A ; Kjos, D.M.. *Rod and ball mills in Mineral Processing Plant Design*. Mular, A.L. and Bhappu, R.B., eds, New York, SME/AIME, 1978, p.239-278.

17 - Rosin, P. ; Rammler, E.. *The laws governing the fineness of pulverised coal* . J.Inst.Fuel, 1933, vol.7, p.29-36.

18 - Gaudin, A.M. ; Schuhman, R.. *Principles of comminution*. Trans.AIME, Publ'n 1189, 1940.

19 - Harris, C.C.. *The application of size distribution equations to multievent comminution processes*. Trans SME/AIME, 1968, vol.241, p.343-358.

20 - Bergstrom, B.H.. *Empirical modification of the gaudin-meloy equation*. Trans AIME, 1966, vol.235, p.45.

21 - Gilvarry, J.J.. *Fracture of brittle solids. Part I, distribution functions for fragment size in single fracture (theoretical)*. J.Appl.Phys., 1961, vol.32, p.391-399.

22 - Klimpel, R.R. ; Austin, L.G.. *The statistical theory of primary breakage distribution for brittle materials*. Trans SME/AIME, 1965, vol.232, p.88-94.

- 23 - **Bond, F.C.** *Crushing and grinding calculations*. Min. Eng. Trans AIME, 1961, vol.193, p.484-494.
- 24 - **Hardgrove, R.M.** *The effect of grindability on particle size distribution*. Trans Am. Inst. Chem. Eng., vol.39, p.131-152.
- 25 - **Meric, J.P.** *Perspectives nouvelles dans le domaine du broyage*. La fragmentation ed. SEBTP (Paris), 1980, p.263-279.
- 26 - **Gammage, R.B. ; Glasson, D.R.** *The effect of grinding on the polymorphs of  $\text{CaCO}_3$* . J.Coll.Interface Sci., 1976, vol.55, n°2, p.396-401.
- 27 - **Naesser, G.** *Mechanical activation of solids materials and it's technological significance*. Int. J. Powder Metallurgy, 1970, vol.6, p.3-11.
- 28 - **Criado, J.M. ; Trillo, J.M.** *Effects of mechanical grinding on the texture and structure of calcium carbonate*. J.Chem.Soc.Faraday, Trans I, 1975, vol.7, p.961-966.
- 29 - **Martinez, G. ; Morales, J.J. ; Munuera, G.** *Grinding induced structural transformations in  $\text{CaCO}_3$* . J.Coll.Interface Sci., 1981, vol.81, n°2, p.500-510.
- 30 - **Criado, J.M. ; Gonzalez, M. ; Real, C.** *Correlation between crystallite size and microstrains in materials subjected to thermal and/or mechanical treatment*. Thermochemica Acta, 1984, vol.79, p.91-101.
- 31 - **Opoczky, L.** *Fine grinding and agglomeration of silicates*. Powder Technology, 1977, vol.17, p.1-7.
- 32 - **Papirer, E.** *"Comminution of abestos : role of the liquids used as grinding aids". Microscopic aspects of adhesion and lubrication*. J.M. Georges, ed. Elsevier scientific publishing company Amsterdam, 1982 pp 449 -458.
- 33 - **Tkacova, K. ; Stevulova, N.** *Change in structure and enthalpy of carbonates and quartz accompanying grinding in air and aqueous environments*. Powder Technology, 1987, vol.52, p.161-166.

- 34 - Lin, I.J. ; Somasundaran, P.. *Alteration in properties of samples during their preparation by grinding*. Powder Technology, 1972, vol.6, p.171-179.
- 35 - Dandurand, J.L.. *Contribution à l'étude des effets du broyage sur les transformations physicochimiques*. Thèse docteur d'état, juillet 1978, 208 pages.
- 36 - Morales, J.J. ; Tirado, J.L.. *Thermal effects induced by grinding in dolomite*. Materials Chemistry and Physics, 1984, vol.10, p.225-235.
- 37 - Lewis, D. ; Northwood, D.O.. *Strain induced in calcite-aragonite transformation in calcium carbonate*. Can. Mineralogist, 1970, vol.10, p.214-224.
- 38 - Fries, E. ; Marhic, C.. *Etude par diffraction de rayons X des effets du broyage sur la calcite*. Bull.Soc.Fr.Min.Crist., 1973, vol.96, p.91-96.
- 39 - Murat, M. ; Bacchiorini, A.. *Spectroscopie d'adsorption infrarouge appliquée à la détermination de l'état de désorganisation des solides minéraux*. Industrie Minérale, 1989, Nov Dec, p.17-22.
- 40 - Murat, M. ; Bacchiorini, A.. Bull.Minéralogie, 1982, vol.105, p.343-355.
- 41 - Cniewek, A.. Thèse de Doctorat és Sciences, INSA de Lyon, 1988.
- 42 - Iguchi, Y. ; Senna, M.. *Mechanochemical polymorphic transformation and its stationnary state between aragonite and calcite*. Powder Technology, 1985, vol.43, p.155-162.
- 43 - Barriga, C. ; Morales, J. ; Tirado J.L.. *Effect of grinding on the kinetics of the transformation vaterite - calcite*. Thermochemica Acta, 1985, vol.92, p.211-214.
- 44 - Galey, C.. *Transformation des minéraux par activation mécanique, cas des carbonates naturels, du zircon, des apatites*. Thèse de spécialité, Toulouse, 1972.
- 45 - Boldyrev, V.V. ; Avvakumov, E.G.. *Mechanochemistry of inorganic solids*. Russian Chemical Reviews, 1971, 40 (10), p.847-859.

- 46 - Lin, I.J. ; Nadiv, S. ; Grodzian J.M.. *Changes in the state of solids and mechanochemical reactions in prolonged comminution process*. Minerals Sci Engng, 1975, vol.7, n°4, p.313-336.
- 47 - Cases, J.M. ; Degoul, P. ; Goujon, G. ; Delon, J.F.. *Influence du broyage sur les propriétés superficielles des solides et sur la collection*. Industrie Minérale, Nov. 1976, p.161-168.
- 48 - Tekis, Y. ; Legrand, C.. *Action des broyages prolongés sur l'oxyde de zinc*. C.R. Acad. Sc., 1964, vol.259, p.1507-1510.
- 49 - Grodzian, D.J.M. ; Lin, I.J. ; Nadiv, S.. *Kinetics of polymorphic transformations in fine grinding processes*. 104th Meeting of the Society of Mining Engineers of AIME, fevrier 1975.
- 50 - Jamieson, J.C. ; Goldsmith, J.R.. *Some reactions produced in carbonates by grinding*. The American Mineralogist, 1960, vol.45, n°7/8, p.818-827.
- 51 - El Shall, H. ; Somasundaran, P.. *Physicochemical aspects of grinding : a review of uses of additives*. Powder Technology, 1984, vol.38, p.275-293.
- 52 - Westwood, A.R.C.. *Tewksbury lecture : control and application of environment-sensitive fracture processes*. J.Mater Sci., 1974, vol.9, p.1871-1895.
- 53 - Somasundaran, P. ; Lin, I.J.. *Effect of nature of environnement on comminution processes*. Ind.Eng.Chem.Process Dev. Develop., 1972, vol.11, n°3, p.321-330.
- 54 - Lin, I.J. ; Metzinger, A.. *The influence of the environnement on the comminution of quartz*. Society of Mining Engineers AIME, 1968, vol.241, n°12, p.412-418.
- 55 - Gilbert, L.A. ; Hugues, T.H.. *Some experiments in additive grinding*. Symposium Zerkleinern, Verlag Chemie, Düsseldorf 1962, p.1970-1993.
- 56 - Klimpel, R.R. ; Austin, L.G.. *Chemical additives for wet griding of minerals*. Powder Technology, 1982, vol.31, p.239-253.

- 57 - **Lauer, O.** *Efficiency tests with grinding aids when crushing mineral materials.* Aufbereitungs Technik, 1985, vol.10, p.569-576.
- 58 - **Klimpel, R.R.** *Laboratory studies of the grinding and rheology of coal water slurries.* Powder Technology, 1982, vol.32, p.267-277.
- 59 - **Hartley, J.N. ; Prisbrey, K.A. ; Wick, O.J.** *Chemical additives for ore grinding : how effective are they ?.* Journal Engng Min., 1978, vol.10, p.105-111.
- 60 - **Kapur, P.C. ; Malar, A.L.** *The role of fluids in comminution.* The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1965, vol.6, p.119-124.
- 61 - **Hanna, K. ; El Gamal, A.** *The effect of dispersing agent on fine grinding of limestone.* Powder Technology, 1977, vol.17, p.19-25.
- 62 - **Mallikarjunan, R. ; Pai, K.M.** *The effect of some surface active reagents on the comminution of quartz and calcite.* Indian Institute of Metal, 1965, vol.6, p.79-82.
- 63 - **El Shall, H. ; Somasundaran, P.** *Mechanisms of grinding modification by chemical additives : organic reagents.* Powder Technology, 1984, vol.38, p.267-273.
- 64 - **Somasundaran, P. ; Atli, A.** *Effect of chemical additives on the pulp fluidity and griding in wet batch ball milling.* Symposium of comminution, Nürnberg 1986, p.545-552.
- 65 - **Malati M.A. ; Youssef A.A. ; Arafa M.A.** *The effect of flotation reagents on grinding.* Powder technology, 1968/69, vol.2, p.21-26.
- 66 - **Farkas, G. ; Katona, M. ; Fodor J.** *Modification of calcite and quartz grindability by surfactants.* Industrial Minerals, 1990, vol. 8, p.47-54.
- 67 - **Clarke, B. ; Kitchener, J.A.** *The influence of pulp viscosity on fine grinding in a ball mill.* Grinding study. 1968, vol.13, n°7, p.991-995.
- 68 - **Katzer, M. ; Klimpel, R.R. ; Sewell, J.** *Example of the laboratory characterization of grinding aids in the wet griding of ores.* J. Mining Engineering, 1981, vol.10, p.1471-1476.

69 - **Klimpel, R.R.** *Slurry rheology influence on the performance of mineral/coal grinding.* J. Mining Engineering, 1982, vol.12, p.1665-1668.

70 - **Klimpel, R.R.** *Slurry rheology influence : part.2.* J. Mining Engineering, 1983, vol.1, p.21-26.

71 - **Mankosa, M.J. ; Adel G.T. ; Yoon R.H.** *Effect of media size in stirred ball mill grinding of coal.* Powder Technology, 1989, vol.59, p.255-260.

72 - **Rule, A.R.** *Influence of an organic polymer in ball mill grinding of quartz, dolomite and copper ore.* Rep.Invest.US Bur.Mines, 1985, Ri 8964, p.1-12.

73 - **Fuerstenau D.W. ; Venkataraman K.S. ; Valamakaini B.V.** *The effect of polymeric additives and operating conditions on comminution in wet ball mills.* Symposium of comminution, Nürnberg 1986, p.515-528.

74 - **Orumweise, O.A. ; Forssberg, E.** *Comparison of dispersants in vibration milling of dolomite.* Aufbereitung Technik, 1990, vol.31, n°5, p.257-265.

75 - **Tangsathitkulchai, C. ; Austin, L.G.** *Slurry density effects on ball milling in a laboratory ball mill.* Powder Technology, 1989, vol.59, p.285-293.

76 - **Brunauer, S. ; Emmet, P.H. ; Teller E.** J.Am.Chem.Soc., 1938, 60, p.309.

77 - **Stern, O.** Z.Electrochem., 1924, 30, p.508.

78 - **Gouy, G.** J.Phys.Chem., 1910, 9, p.457.

79 - **Von Schomusowski.** *In Handbuch der Electrizzität des Magnetisms.* Barth Leipzig, 1921, vol.II, p.366.

80 - **Prasher, C.L.** *Crushing and grinding process handbook.* Wiley eds, 1987, 474 pages.

81 - **Gupta, V.K.** *An appraisal of the linear first order kinetic model based ball mill design correlations.* World Congress Particle Technology, avril 1986, Part II, p.605-620.

82 - Austin, L.G.. *Further studies of ball and powder filling effects in ball milling*. Powder Technology, 1982, 31, p.121-126.

83 - Perry, J.. *Chemical Engineers Handbook*. Mac Grawhill, NY.

84 - Nagata, S.. *Mixing, principles and application*. Kodanska, 1975.

85 - Le Lan, A.. *Technique d'extrapolation des systèmes d'agitateur*. Inf. Chimie, novembre 1977, p.320.

86 - Mac Cabe, W.L. ; Smith, J.C.. *Unit operations of chemical engineering*. Mac Grawhill, 1976, p.769 .

87 - Persello, J.. *Etude de l'adsorption de polyacrylates de sodium sur le carbonate de calcium. Application à la stabilisation des suspensions aqueuses de minéraux*. Thèse de Docteur Ingénieur, 1983, 185 p..

88 - Taweel, A.L.. *The role of aggregate formation in determining the rheology of highly loaded dispersions (HLD)*. Symposium of comminution, Nürnberg, 1986, p.417-433.

89 - Derjaguin, B.V. ; Landau, L.. *Acta Physicochim.*, 1941, vol.14, p.633-662.

90 - Verwey, E.J.W. ; Overbeek, J.Th.G.. *Theory of the stability of lyophobic colloïds*. Eds Elsevier, 1948, p.34.

91 - Hesselink, F.Th. ; Vrij, A. ; Overbeek, J.Th.G.. *J.Phys.Chem.*, 1971, vol.75, p.2094-2103.

92 - Mallet, A.S. and Graig, R.L.. *The effect of the molecular weight of Na polyacrylate on pigment dispersions*. Tappi, 1977, vol.61, n°4, p.101-103.

93 - Manné, F.. *Broyage par jets d'air de laitier métallurgique : paramètres, conséquences physicochimiques, application aux composites ciment-verre*. Thèse de doctorat. Ecoles des Mines d'Alès et de Saint Etienne et Inst. Nat. Poly. de Grenoble, 1992, 193 p..

LISTE DES FIGURES  
ET  
DES TABLEAUX





## LISTE DES FIGURES

- Figure n° I-1 : Evaluation des pertes énergétiques dues au broyage.
- Figure n° I-2 : Courbe de Hukki reliant l'énergie à la distribution granulométrique.
- Figure n° I-3 : Evolution de la viscosité et de la vitesse de broyage en fonction de la teneur en solide et en présence de dispersant.
- Figure n° II-1 : Rhéogrammes des différents modes d'écoulement.
- Figure n° II-2 : Principe de mesure du rhéomètre CARRIMED CS100.
- Figure II-3 : Répartition granulométrique de la dolomie DRB8/25.
- Figure II-4 : Répartition granulométrique de la dolomie C200.
- Figure II-5 : Spectres de diffraction X des deux produits étudiés (DRB8/25 et C200).
- Figure n° II-6 : Schéma de l'installation de broyage de la dolomie PCM.
- Figure n° III-1 : Ensemble du dispositif de broyage par voie humide.
- Figure n° III-2 : Le corps du broyeur RSK LAB 10-25.
- Figure n° III-3 : Effet des paramètres principaux sur la granulométrie. Comparaison avec la granulométrie du DRB8/25.
- Figure n° III-4 : Granulométrie de l'essai I.
- Figure n° III-5 : Granulométrie de l'essai C.
- Figure n° III-6 : Evolution granulométrique des essais à deux paramètres faisant intervenir la rotation du broyeur (C).
- Figure n° III-7 : Granulométrie de l'essai I.
- Figure n° III-8 : Granulométrie de l'essai D.
- Figure n° III-9 : Evolution granulométrique des essais à deux paramètres faisant intervenir le nombre de cycles (D).
- Figure n° III-10 : Granulométrie de l'essai I.
- Figure n° III-11 : Granulométrie de l'essai E.
- Figure n° III-12 : Evolution granulométrique des essais à deux paramètres faisant intervenir le volume de charge broyante (E).
- Figure n° III-13 : Granulométrie de l'essai I.
- Figure n° III-14 : Granulométrie de l'essai A.
- Figure n° III-15 : Evolution granulométrique des essais à deux paramètres faisant intervenir le taux de solide étudié (A).
- Figure n° III-16 : Granulométrie de l'essai I.
- Figure n° III-17 : Granulométrie de l'essai B.
- Figure n° III-18 : Evolution granulométrique des essais à deux paramètres faisant intervenir le débit d'alimentation (B).

Figure n° III-19 : Position de la charge broyante dans un broyeur à chute en fonction de la vitesse de rotation.

Figure n° III-20 : Influence de la vitesse de rotation du broyeur sur l'efficacité de broyage.

Figure n° III-21 : Répartition granulométrique après chaque cycle de broyage.

Figure n° III-22 : Evolution des diamètres :  $d_{50}$ ,  $d_{90}$ , et  $d_{25}$  en fonction du nombre de cycles.

Figure n° III-23 : Evolution du pourcentage cumulé en fonction du  $d/d_{50}$  et du nombre de cycles.

Figure n° III-24 : Evolution du  $\log(d_n/d_{initial})$  en fonction du nombre de cycles.

Figure n° III-25 : Comparaison entre le diamètre mesuré et le diamètre théorique (rectangle blanc) en fonction du nombre de cycles.

Figure n° III-26 : Variation de la proportion des diverses fractions granulométriques en fonction du nombre de cycles.

Figure n° III-27 : Représentation graphique de la réaction de broyage en fonction du nombre de cycles et selon les lois de Kick, Rittinger et Bond.

Figure n° III-28 : Représentation graphique de la réaction de broyage en fonction du nombre de cycles et selon les lois de Rittinger et Bond.

Figure n° III-29 : Représentation d'un réacteur continu étagé.

Figure n° III-30 : Représentation d'un mélangeur à espace cylindrique.

Figure n° III-31 : Type d'écoulement dans un mélangeur à espace cylindrique.

Figure n° III-32 : Construction graphique de Mac Cabe et Thiele adaptée au broyeur humide RSK LAB 10-25.

Figure n° III-33 : Répartition granulométrique en fonction du nombre de cycles en présence d'A11.

Figure n° III-34 : Répartition granulométrique en fonction du nombre de cycles en présence de PNMS.

Figure n° III-35 : Evolution du  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  et  $d_{25}$  en fonction du nombre de cycles et de la nature du dispersant (ajout de 0,8% de dispersant).

Figure n° III-36 : Evolution du  $d_{50}$ ,  $d_{90}$ ,  $d_{25}$  au cours des trois cycles en fonction de la teneur et de la nature du dispersant.

Figure n° III-37 : Représentation schématique d'un processus de dispersion en deux phases : A : défloculation , B : désagrégation.

Figure n° III-38 : Evolution du  $\% < 1\mu$  en fonction du nombre de cycles et de la teneur en dispersant.

Figure n° III-39 : Evolution du  $d_{90}$  en fonction du nombre de cycles, en considérant une réaction du premier ordre (0,8% de dispersant).

Figure n° III-40 : Suivi de l'efficacité de broyage pour la fraction  $> 8\mu$  en fonction de la nature du dispersant.

Figure n° III-41 : Suivi de l'efficacité de broyage en fonction des lois énergétiques et de la nature du dispersant.

Figure n° III-42 : Variation du seuil d'écoulement en fonction de la teneur en PNMS.

Figure n° III-43 : Rhéogrammes des suspensions broyées en présence d'A11.

Figure n° III-44 : Rhéogrammes des suspensions broyées en présence de PNMS.

Figure n° III-45 : Variation de la viscosité apparente (relevée à  $100\text{ s}^{-1}$ ) en fin de broyage.

Figure n° III-46 : Evolution du  $d_{50}$  et  $d_{90}$  en fin de broyage en fonction de la nature et du taux en dispersant.

Figure n° III-47 : Représentation du modèle de fixation des macromolécules de dispersant.

Figure n° III-48 : Evolution du potentiel zeta en fonction de la nature et du taux de dispersant (en fin de broyage).

Figure n° III-49 : Répartition granulométrique en fonction du nombre de cycles en présence d'A11 et 65% de dolomie.

Figure n° III-50: Répartition granulométrique en fonction du nombre de cycles en présence d'A11 et 70% de dolomie.

Figure n° III-51 : Evolution du  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  et  $d_{25}$  en fonction du nombre de cycles et de la teneur en dolomie (0,8% de dispersant).

Figure n° III-52 : Evolution du  $d_{50}$ ,  $d_{90}$ ,  $d_{25}$  au cours des 4 cycles de broyage en fonction de la teneur en dolomie et en A11.

Figure n° III-53 : Evolution comparée du  $d_{90}$  mesuré et théorique en fonction de la teneur en dolomie, pour une réaction du premier ordre.

Figure n° III-54 : Evolution du rapport  $\log m(t)/m(o)$  en fonction du temps de broyage et du taux de dolomie.

Figure n° III-55 : représentation graphique de la réaction de broyage en fonction du nombre de cycles, dans le cas des lois de Bond et de Rittinger.

Figure n° III-56 : Evolution du potentiel zeta en fonction de la teneur en dolomie et du taux de dispersant (A11).

Figure n° III-57 : représentation schématique du comportement rhéologique des suspensions en fonction de la teneur en dolomie.

Figure n° III-58 : Rhéogrammes type en fin de troisième cycle pour 65% de dolomie.

Figure n° III-59 : Rhéogrammes type en fin de troisième cycle pour 70% de dolomie.

Figure n° III-60 : Viscosité apparente (relevée à  $100\text{ s}^{-1}$ ) en fonction du taux de dolomie et de dispersant.

Figure n° III-61 : Surface B.E.T en fonction de la teneur en A11 et en dolomie.

Figure n° III-62 : Rhéogrammes obtenus en fin de troisième cycle en fonction du taux de dolomie (0,8% d'A11).

Figure n° III-63 : Rhéogrammes obtenus en fin du quatrième cycle en fonction du taux de dolomie (0,8% d'A11).

Figure n° III-64 : Evolution de la surface B.E.T et de la viscosité apparente ( $100 \text{ s}^{-1}$ ) au cours des deux derniers cycles (0,8% d'A11).

Figure n° III-65 : Variation de la viscosité apparente (0,8% d'A11) pour différents gradients au cours des deux derniers cycles.

Figure n° III-66 : Thermogrammes de DRB8/25 et 55A00.

Figure n° III-67 : Thermogrammes de 55A08, 65A08, 70A08 et 72A08.

Figure n° III-68 : Thermogramme de DRB8/25 mise en suspension.

Figure n° III-69 : Thermogramme de 55S08.

Figure n° III-70 : Diffractogrammes réduits des essais 55A00, 55A08 et 55S08.

Figure n° III-71 : Spectre Infra rouge de la dolomie DRB8/25.

Figure n° III-72 : Spectre Infra rouge de l'essai de broyage par voie humide 55A00.

Figure n° IV-1 : Broyeur à jets d'air tangentiels (ALPINE type AS et JET O MIZER).

Figure n° IV-2 : Broyeur à jets d'air opposés biphasiques (FINNPULVA type FP).

Figure n° IV-3 : Broyeur à jets d'air opposés (ALPINE type AFG et POITTEMILL type BLF).

Figure n° IV-4 : Dispositif de broyage à jets d'air ALPINE AFG 100.

Figure n° IV-5 : Evolution du  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  et  $d_{25}$  en fonction de la pression de broyage et de la vitesse du sélecteur.

Figure n° IV-6 : Pourcentage d'ultrafines en fonction des conditions de broyage.

Figure n° IV-7 : Thermogramme du C200.

Figure n° IV-8 : Thermogrammes des produits broyés par voie sèche.

Figure n° IV-9 : Thermogrammes des produits broyés par voie sèche.

Figure n° IV-10 : Variation de la largeur à mi-hauteur en fonction du  $d_{90}$ .

Figure n° IV-11 : Diffractogrammes de produits broyés par voie sèche.

Figure n° IV-12 : Spectres I.R. de produits broyés par voie sèche.

Figure n° IV-13 : Répartition granulométrique du produit étudié lors des analyses rhéologiques.

Figure n° IV-14 : Répartition granulométrique du produit obtenu équivalent par voie humide

Figure n° IV-15 : Evolution du potentiel zeta en fonction du taux de dolomie et d'A11.

Figure n° IV-16 : Evolution du potentiel zeta en fonction du taux de dolomie et de PNMS.

Figure n° IV-17 : Rhéogrammes des suspensions à 55 et 65% de dolomie sans dispersant.

Figure n° IV-18 : Effet de la nature du broyage sur les rhéogrammes à 55% de dolomie sans dispersant.

Figure n° IV-19 : Rhéogrammes des suspensions à 55, 65 et 70% en fonction du taux d'A11.

Figure n° IV-20 : Evolution de la viscosité apparente (à  $100 \text{ s}^{-1}$ ) en fonction de la teneur en dispersant et du taux de dolomie.

Figure n° IV-21 : Effet de la nature du broyage sur le comportement rhéologique en présence d'A11.

Figure n° IV-22 : Rhéogrammes des suspensions à 55, 65 et 70% en fonction du taux de PNMS.

Figure n° IV-23 : Evolution de la viscosité apparente (à  $100 \text{ s}^{-1}$ ) en fonction de la teneur en dispersant et du taux de dolomie.

Figure n° IV-24 : Effet de la nature du broyage sur les rhéogrammes pour 55% de dolomie en présence de PNMS.

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Expression mathématiques des diverses lois énergétiques.

Tableau III-1: Caractéristiques techniques du broyeur MATTER PARTNER.

Tableau III-2 : Valeurs des divers paramètres choisis pour la caractérisation du broyeur.

Tableau III-3 : Plan d'expérience Détaillé.

Tableau III-4 : Analyses granulométriques et effets des paramètres principaux.

Tableau III-5 : Effet des paramètres principaux sur la surface BET.

Tableau n° III-6 : Conditions expérimentales choisies pour la modélisation.

Tableau n° III-7 : Evolution de la surface spécifique B.E.T ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) entre les deux derniers cycles.

Tableau n° III-8 : Variation des pertes de masse en fonction du broyage.

Tableau n° III-9 : Evolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la teneur en solide (0,8% d'A11).

Tableau n° IV-1: Caractéristiques techniques du broyeur ALPINE AFG100 - 50ATP.

Tableau n° IV-2 : Effet de la granulométrie d'entrée sur le broyage à jets d'air.

Tableau n° IV-3 : Variation de la surface B.E.T. en fonction des paramètres de broyage.

Tableau n° IV-4 : Caractéristiques des produits analysés thermiquement.





ECOLE NATIONALE SUPERIEURE  
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE  
DE GRENOBLE

N° d'ordre 71 CD  
Année : 1992

Nom : Laurent CLERC

Titre : **BROYAGE ULTRAFIN DE CARBONATES NATURELS :  
PARAMETRISATION - MODELISATION  
ET CONSEQUENCES PHYSICO-CHIMIQUES**

Spécialité : Génie des procédés

**Mots clés :**

Dolomie,  
Broyage humide,  
Broyage à jets d'air,  
Cinétique de broyage,

Méthode Mac Cabe et Thiele  
Rhéologie,  
Dispersants,  
Propriétés physico-chimiques.

**Résumé:**

Ce travail sur le broyage micronique de la dolomie a permis d'étudier le comportement de deux nouveaux broyeurs : le broyeur RSK LAB 10-25 MATTER PARTNER à billes humide (broyeur à circulation forcée) et le broyeur ALPINE AFG 100-50ATP (voie sèche à jets d'air).

L'étude sur le broyage par voie humide a permis d'apprécier la grande efficacité de ce broyeur. Les paramètres essentiels sont la vitesse de rotation et le débit d'alimentation. Les granulométries grossières présentent une réaction de broyage du premier ordre et un broyage non linéaire en fonction du temps. Les granulométries fines ne présentent pas de réaction du premier ordre, mais un broyage linéaire en fonction du temps. Une méthode de dimensionnement, dérivée de la méthode Mac Cabe et Thiele a été proposée. Les dispersants industriels jouent un rôle essentiellement rhéologique et favorisent l'action de broyage. Dans le cas de la dolomie le polyacrylate de sodium a un effet plus important que le polynaphtalène sulfonate de sodium.

L'étude du broyeur à jets d'air a mis en évidence le couple prépondérant : vitesse du sélecteur - pression de broyage.

Quelque soit la nature du broyage, nous n'avons pas observé de modifications importantes quant aux propriétés physico-chimiques de la dolomie. L'obtention des poudres ultrafines relève d'un processus de division et la réactivité des produits peut être reliée totalement au développement de la surface.